



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DOS COMPOSTOS $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ e
 $(\text{Y},\text{TR})\text{CrO}_{3+\gamma}$ (TR = Dy, Gd, Nd e Pr)

Fernanda Antunes Fabian

São Cristóvão – SE
Julho/2016

Fernanda Antunes Fabian

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DOS COMPOSTOS $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ e
 $(\text{Y,TR})\text{CrO}_{3+\gamma}$ (TR = Dy, Gd, Nd e Pr)**

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Sergipe para obtenção do título de
Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses

São Cristóvão – SE

Julho/2016

Ata Defesa

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Vicente e Marilene.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus acima de tudo.

Ao meu orientador, prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses, pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos meus pais Vicente e Marilene, irmãos Flávia e Gabriel e sobrinha Ana Clara pelo apoio e amor incondicional.

Ao meu namorado Diego Galeano pelo companheirismo, amor e palavras de incentivo que nunca faltaram. Á toda sua família pela torcida e apoio constante.

Ao Leonardo e Cláudia pela amizade, apoio nos momentos mais difíceis.

Ao Danilo Junot e toda sua família pela amizade e por me acolherem com tanto carinho.

Aos amigos do grupo GPMAT e NPGFI, em especial: Ivani, Thiago, Edielma, Samuel, Erilaine, Bruno, Pablo, Karoline, Jorge Filho, Carla, Cristiane, Mayara, Jonathas, Rodrigo, Marcos, José Almeida, Adriano, Claudiane, Ylla, Adelino, Silvaneide, por toda ajuda, momentos de descontração e principalmente pela amizade.

Aos Professores da escola, graduação e pós-graduação que contribuíram para minha formação.

Ao professor Gerivaldo pela ajuda e discussões constantes no desenvolvimento deste trabalho.

Á Karoline Moura pelas medidas de calor específico e magnetização.

Á Erilaine Peixoto pelas medidas de termogravimetria.

Ao Flávio Garcia pelas medidas de magnetização e acesso ao CBPF.

Á Universidade Federal de Sergipe pela infraestrutura.

Ao CNPEM pelo suporte financeiro e acesso às linhas de luz XPD, XAFS1 e DXAS.

Á CAPES, CNPq e FAPITEC-SE pelo suporte financeiro.

A todos que ajudaram direta e indiretamente na realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas das amostras $(Y,TR)CrO_{3+\gamma}$ ($TR = Dy, Gd, Nd$ e Pr e $\gamma = 0$ ou 1) e $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) sintetizadas pelo método da coprecipitação. As análises de difração de raios X (DRX) aliadas ao método de refinamento Rietveld confirmaram a formação das fases principais em todos os sistemas propostos. Os resultados de absorção de raios X próximo à borda (XANES) obtidos na borda K do Cr e Fe para série $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ indicam um sistema de valências mistas de Cr^{2+}/Cr^{3+} e Fe^{2+}/Fe^{3+} . Para a família de compostos $(TR,Y)CrO_{3+\gamma}$, as medidas de DRX *in situ* em função da temperatura mostram uma transição de fase de $(Y,TR)CrO_4$ com estrutura tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$ para a fase do tipo perovskita $(Y,TR)CrO_3$ que possui estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$. Estes resultados foram também confirmados através de medidas XANES *in situ* em função da temperatura na borda K do Cr, os quais apresentam uma mudança significativa no perfil XANES e na energia de pré e pós borda devido a mudança do estado de oxidação Cr^{5+} ($TR,YCrO_4$) para o estado de oxidação Cr^{3+} ($TR,YCrO_3$). Esses resultados também mostram que a depender do íon Y ou TR, as temperaturas de transição de fase sofrem alterações. As medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura para as amostras da série $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0,5 \leq x \leq 1$) apresentam ordenamento antiferromagnético acompanhado de um ferromagnetismo fraco. Nesses resultados também foi observado uma forte dependência da T_N com a concentração de Fe na estrutura. O fenômeno de magnetização reversa foi observado para a amostra $YFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, e os resultados mostram que este fenômeno tem forte dependência com o campo aplicado. As medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura indicam um ordenamento ferromagnético para as amostras $(Y,Dy,Gd)CrO_4$ e antiferromagnético para $(Nd,Pr)CrO_4$, onde as temperatura de transição magnética ocorreram entre 6 e 22 K. Já para os sistemas $(Dy,Gd,Nd,Pr)CrO_3$ as amostras apresentaram ordenamento antiferromagnético predominantes, geralmente com duas transições T_{N1} e T_{N2} .

Abstract

In this work the structural and magnetic properties of $(Y,TR)CrO_{3+\gamma}$ ($TR = Dy, Gd, Nd$ e Pr e $\gamma = 0$ ou 1) and $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) samples were studied and synthesized by coprecipitation method. The analysis of X-ray diffraction (XRD) allied to the Rietveld refinement method confirmed the formation of all phases in the systems proposed. The results of X ray absorption near edge (XANES) at K edge of Cr and Fe in $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ series indicate a system mixed valences of Cr^{2+}/Cr^{3+} and Fe^{2+}/Fe^{3+} . For the family of compounds $(Y,TR)CrO_{3+\gamma}$, XRD in situ as a function of temperature measurements were performed and the results show a phase transition $(Y,TR)CrO_4$ with tetragonal structure and space group $I4_1/amd$ to the phase of perovskite $(Y,TR)CrO_3$ with orthorhombic structure and space group $Pbnm$. These results were also confirmed by XANES in situ as a function of temperature measured in K Cr edge, which show a change in the XANES profile and pre and post edge energy due to change Cr^{5+} oxidation state $(Y,TRCrO_4)$ to Cr^{3+} oxidation state $(TR,YCrO_3)$. These results also show that depending on the ion Y or TR, the phase transition temperature unchanged. The magnetization measurements as a function of magnetic field and temperature for the samples of $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0,5 \leq x \leq 1$) ($0.5 \leq x \leq 1$) have antiferromagnetic ordering accompanied by a weak ferromagnetism. These results were also observed a strong dependence of T_N with the Fe concentration in the structure. The reverse magnetization phenomenon was observed for the $YFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ sample, and the results show that this phenomenon has a strong dependence on the applied field. The magnetization measurements as a function of magnetic field and temperature ferromagnetic ordering to $(Y, Dy, Gd)CrO_4$ and antiferromagnetic for $(Nd,Pr)CrO_4$ samples, where the magnetic transition temperature occurred between 6 to 22 K. As for the systems $(Dy,Gd, Nd, Pr)CrO_3$ samples showed predominant antiferromagnetic ordering, usually with two T_{N1} and T_{N2} transitions.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xv
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	3
2.1 Magnetismo nos materiais	3
2.1.1 Paramagnetismo	5
2.1.2 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	7
2.1.3 Interações magnéticas	9
2.2 Difração de raios X	11
2.2.1 Refinamento Rietveld	14
2.3 Absorção de raios X	17
3 Estado da Arte	20
3.1 Compostos ABO_3	20
3.2 Compostos ABO_4	23
4 Metodologia da Pesquisa	25
4.1 Preparação das Amostras	25
4.2 Medidas de difração de raios X	27
4.3 Medidas de Absorção de raios X	28
4.4 Medidas Termogravimétricas	29
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	30
4.6 Medidas de Magnetização	30
5 Resultados	32
5.1 Resultados para série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	32
5.2 Resultados para os compostos $\text{YCrO}_{3+\gamma}$	46
5.3 Resultados para os compostos $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$	61

5.3.1	Termogravimetria para os precursores TRCrO	61
5.3.2	Difração de raios X <i>in situ</i> para os compostos TRCrO _{3+γ}	62
5.3.3	Absorção de raios X <i>in situ</i> para os compostos TRCrO _{3+γ}	70
5.3.4	Difração de raios X <i>ex situ</i> para os compostos TRCrO _{3+γ}	75
5.3.5	Caracterização Magnética dos compostos TRCrO ₄ e TRCrO ₃	78
6	Conclusões	92
7	Sugestões para trabalhos futuros	94
Apêndice I		95
Referências		96

Lista de Figuras

Figura 2.1 Dependência da susceptibilidade em função da temperatura para material (a) paramagnético, (b)ferromagnético e (c) antiferromagnético. Adaptado da ref. [16].	8
Figura 2.2 Tipos de antiferromagnetismo A, C, G e <i>canting</i> . Adaptado da ref. [15].	9
Figura 2.3 Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação de supertroca.	10
Figura 2.4 Representação da (I) célula unitária, (II) rede cristalina e (III) de planos cristalográficos. Adaptado da ref. [21].	12
Figura 2.5 Difração de raios X por um cristal do ponto de vista de Bragg. Adaptado de [23].	13
Figura 2.6 Esquema (a) de medida no modo de transmissão e (b) coeficiente de absorção $\mu(E)$ em tono da borda de absorção. Adaptado de [28].	18
Figura 3.1 Célula unitária de uma perovskita ideal cúbica (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros (b). Adaptado de [32].	20
Figura 3.2 Representação da estrutura cristalina da amostra $ACrO_4$. Adaptado da ref. [87].	24
Figura 4.1 Diagrama de produção das amostras.	27
Figura 5.1 Padrões de DRX da série de amostras de $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ calcinadas a 1200 °C por 48h. A ampliação mostra o deslocamento dos picos e separação dos planos (002) e (210) com o aumento da concentração do Cr. As barras verticais referem-se a cif usada do $YFeO_3$ (ICSD 80865).	33
Figura 5.2 Variação dos parâmetros de redes a, b, c e do volume (Vol.) normalizados aos valores dos parâmetros de rede do $YFeO_3$, para série de amostras $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ em função da concentração de Cr.	35
Figura 5.3 Ilustração estrutura cristalina para as amostras com concentração $x = 1$ ($YCrO_3$) e $x = 0$ ($YFeO_3$) obtidas pelo programa VESTA usando os dados do refinamento.	35
Figura 5.4 Padrões de DRX no modo de alta resolução para amostras da série $YFe_{1-x}Cr_xO_3$.	37
Figura 5.5 Imagens MEV para as amostras $YFe_{0,9}Cr_{0,1}O_3$ e $YFe_{0,1}Cr_{0,9}O_3$ calcinadas a 1200°C por 48h.	38
Figura 5.6 (a) Espectros de absorção XANES experimental na borda K do Cr nas amostras de $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ sintetizadas a 1200 °C por 48 h. (b) Espectros das amostras padrão na borda K do Cr. * Dados extraídos da ref. [99].	39

Figura 5.7 (a) Espectros de absorção XANES, experimental na borda K do Fe nas amostras de $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ sintetizadas a 1200 °C por 48 h. (b) Espectros das amostras padrão na borda K do Fe 40

Figura 5.8 Dependência da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura para as amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 1, 0,9, 0,7$ e $0,5$) obtidas sob ação de um campo externo aplicado de 1 kOe. O *inset* mostra a susceptibilidade magnética em função da temperatura com ampliação na região da transição magnética. 42

Figura 5.9 Inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) e derivada da magnetização (DM/DT) da curva FC para as amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 1, 0,9$ e $0,7$) obtidas sob ação de um campo externo aplicado de 1 kOe. 42

Figura 5.10 Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC com diferentes campos aplicados para amostra $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ 44

Figura 5.11 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) realizadas em (a) 300 K e (b) 5 K na série de amostras $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. O detalhe da figura (a) mostra ampliação da região em baixo campo e o detalhe da Figura (b) mostra a medida de M vs H para $x=0,7$ depois de remover a contribuição linear da magnetização total..... 45

Figura 5.12 Curvas TG e DTG para precursor YCrO com taxa de aquecimento de 10°/min. 46

Figura 5.13 Padrões de DRX, experimentais e calculados, usando difratômetro convencional para precursor YCrO obtidos em diferentes temperaturas. As barras verticais correspondem as cifs usadas: YCrO_4 (ISCD 007567) e YCrO_3 (ISCD 109352). 48

Figura 5.14 Ilustração da estrutura cristalina das fases (a) tetragonal YCrO_4 e (b) ortorrômbica YCrO_3 49

Figura 5.15 Padrões de DRX para precursor YCrO medidas *in situ* em diferentes temperaturas na linha XPD. As barras verticais corresponde as cifs usadas: YCrO_4 (ISCD 007567) e YCrO_3 (ISCD 109352). 50

Figura 5.16 Cinética de formação de fase na linha XPD para precursor YCrO com taxa de 7°C/min. Os * indicam a presença de picos referentes a fase de Y_2O_3 51

Figura 5.17 (a) Espectros XANES e (b) derivada da absorção adquiridos para precursor YCrO durante aquecimento de 25 até 700°C, sob taxa de 10°C/min. *Retirado da ref. [99]. 53

Figura 5.18 Espectros de XANES para precursor YCrO medidos na DXAS. 54

Figura 5.19 Padrões de DRX para precursor YCrO medidas *ex situ* calcinadas por 6 horas. As barras verticais corresponde as cifs usadas: YCrO_4 (ISCD 007567) e YCrO_3 (ISCD 109352). 55

Figura 5.20 Medidas de magnetização em função da temperatura com diferentes campos aplicados (50, 100, 500 e 5000 Oe) para amostra calcinada em 400 °C por 6 h. 56

Figura 5.21 Magnetização em função da temperatura com campo aplicado de 100 Oe para amostras calcinadas em (a) 400 (YCrO₄) e 500 °C (YCrO₄) e (b) 550 (36 % de YCrO₄ e 64 % de YCrO₃), 600 (YCrO₃) e 700 °C (YCrO₃). O *inset* das Figuras mostram a dependência do inversa da susceptibilidade juntamente com ajuste linear para cada amostra. 57

Figura 5.22 Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado obtidas a 2 K para as amostras YCrO₄ e YCrO₃ calcinadas de 400-700 °C durante 6h. O *inset* da Figura mostra a ampliação da região de baixo campo. 59

Figura 5.23 Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado obtidas a 50 K para as amostras YCrO₄ e YCrO₃ calcinadas de 400-700 °C durante 6h. O *inset* da Figura mostra a ampliação da região de baixo campo. 60

Figura 5.24 Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado obtidas a 200 K para as amostras YCrO₃ calcinadas de 600 e 700 °C durante 6h. O *inset* da Figura mostra a ampliação da região de baixo campo..... 60

Figura 5.25 Curvas TG e DTG para material precursor (Dy,Gd,Nd,Pr)CrO obtidos via coprecipitação..... 62

Figura 5.26 Padrões de DRX *in situ* para precursor DyCrO medidas em diferentes temperaturas na linha XPD. As barras verticais referem-se as cifs usadas do DyCrO₃ (ICSD 16505) e DyCrO₄ (ICSD 67716)..... 63

Figura 5.27 Cinética de formação de fase na linha XPD para precursor DyCrO com taxa de 7°C/min. 64

Figura 5.28 Padrões de DRX *in situ* para precursor GdCrO medidas em diferentes temperaturas na linha XPD. As barras verticais referem-se as cifs usadas do GdCrO₃ (ICSD 9985) e GdCrO₄ (ICSD 51903)..... 65

Figura 5.29 Cinética de formação de fase na linha XPD para precursor GdCrO com taxa de 7°C/min. 66

Figura 5.30 Padrões de DRX para precursor NdCrO medidas em diferentes. As barras verticais referem-se as cifs usadas do NdCrO₃ (ICSD 251098) e NdCrO₄ (ICSD 90461). 67

Figura 5.31 Cinética de formação de fase na linha XPD para precursor NdCrO com taxa de 7°C/min. 68

Figura 5.32 Ilustração da estrutura cristalina das fases (a) tetragonal TRCrO₄ e (b) ortorrômbica TRCrO₃. Sob cada estrutura é evidenciada o sítios do metal de transição Cr com valências 3+ (octaédrico) e 5+ (tetraédrico). 70

Figura 5.33 (a) Espectros XANES e (b) derivada da absorção adquiridos para precursor GdCrO durante aquecimento de 25 até 700°C, sob taxa de 10°C/min..... 72

Figura 5.34 Espectros de XANES para precursor DyCrO medidos na DXAS. 73

Figura 5.35 Espectros de XANES para precursor GdCrO medidos na DXAS. 73

Figura 5.36 Espectros de XANES para precursor NdCrO medidos na DXAS.	74
Figura 5.37 Espectros de XANES para precursor PrCrO medidos na DXAS.	74
Figura 5.38 Padrões de DRX obtidas em temperatura ambiente para precursor DyCrO calcinadas forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. As barras verticais referem-se as cifs usadas do DyCrO ₃ (ICSD 16505) e DyCrO ₄ (ICSD 67716).....	75
Figura 5.39 Padrões de DRX medidos em temperatura ambiente para precursor GdCrO calcinadas forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. As barras verticais referem-se as cifs usadas do GdCrO ₃ (ICSD 9985) e GdCrO ₄ (ICSD 51903).....	76
Figura 5.40 Padrões de DRX obtidos em temperatura ambiente para precursor NdCrO calcinadas forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. As barras verticais referem-se as cifs usadas do NdCrO ₃ (ICSD 251098) e NdCrO ₄ (ICSD 90461).....	77
Figura 5.41 Padrões de DRX medidos em temperatura ambiente para precursor PrCrO calcinadas forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. As barras verticais referem-se as cifs usadas do NdCrO ₃ (ICSD 251098) e NdCrO ₄ (ICSD 90461).....	77
Figura 5.42 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC sob ação de um campo magnético externo de 100 Oe para a amostra DyCrO ₄ calcinadas em 500 °C durante 6 horas. O <i>inset</i> da figura mostra a derivada da curva FC (DM/DT).	80
Figura 5.43 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para amostra GdCrO ₄ calcinada em 500 °C durante 6h. O detalhe mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM/DT).	80
Figura 5.44 Curva de magnetização em função da temperatura no modo FC sob ação de um campo magnético externo de 100 Oe para a amostra NdCrO ₄ calcinada em 600 °C durante 6h. O detalhe mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM/DT).....	81
Figura 5.45 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para a amostra PrCrO ₄ calcinada em 600 °C durante 6h. O inset da Fig. mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM/DT).	82
Figura 5.46 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC sob ação de um campo magnético externo de 100 Oe para a amostra DyCrO ₃ calcinadas em 700 °C durante 6h. O detalhe da figura mostra derivada da curva FC (DM/DT).....	83
Figura 5.47 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para a amostra GdCrO ₃ calcinada a 700 °C durante 6h. O detalhe mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM/DT).	83
Figura 5.48 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para as amostra NdCrO ₃ calcinadas em 700 °C durante 6h.	84
Figura 5.49 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para a amostra PrCrO ₃ calcinada em 700 °C durante 6h. O detalhe mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM/DT).	84

Figura 5.50 Dependência da T_{N1} e raio iônico com o elemento terra rara para as amostras $RTCrO_3$. Os dados foram retiradas da Tabela anterior 5.15. As linhas são guias para os olhos. 86

Figura 5.51 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) obtidas a 5 e 100 K para amostras $DyCrO_4$ e $DyCrO_3$ calcinadas a 500 e 700 °C por 6h, respectivamente. O *inset* das figuras mostram a ampliação da região de baixo campo. 87

Figura 5.52 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) obtidas a 5, 50 e 200 K para amostras $GdCrO_4$ e $GdCrO_3$ calcinadas a 500 e 700 °C por 6h, respectivamente. O *inset* das figuras mostram a ampliação da região de baixo campo. 88

Figura 5.53 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) obtidas a 5 e 100 K (*inset*) para as amostras $NdCrO_4$ e $NdCrO_3$ calcinadas a 600 e 700 °C por 6h, respectivamente. O *inset* das figuras mostram a ampliação da região de baixo campo. 89

Figura 5.54 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) obtidas a 5 e 100 K (*inset*) para amostras $PrCrO_4$ e $PrCrO_3$ calcinadas a 600 e 700 °C por 6h, respectivamente. 90

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento de spin (S), momento angular orbital (L) e momento angular total (J). Retirado da Ref. [17].	7
Tabela 4.1 Amostras preparadas neste trabalho na forma <i>ex situ</i> usando forno tipo mufla.	27
Tabela 5.1 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) para série de $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ obtidos do refinamento dos dados de DRX medidos a temperatura ambiente.	36
Tabela 5.2 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ extraídos do refinamento dos dados de DRX utilizando radiação sincrotron, com diferentes temperatura de medida.	37
Tabela 5.3 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) para as amostras $\text{YCrO}_{3+\gamma}$ obtidas via refinamento Rietveld dos dados de DRX <i>in situ</i> obtidos a partir de um difratômetro convencional.	48
Tabela 5.4 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) para as amostras $\text{YCrO}_{3+\gamma}$ obtidas via refinamento Rietveld dos dados de DRX convencional <i>in situ</i> obtidos na linha XPD.	50
Tabela 5.5 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) para as amostras $\text{YCrO}_{3+\gamma}$ obtidas via refinamento Rietveld dos dados de DRX convencional <i>ex situ</i> .	55
Tabela 5.6 Momento magnético observado (μ_{exp}) e calculado (μ_{theo}), constante de Curie-Weiss (θ_{CW}), temperatura de Curie (T_{C}) e Néel (T_{N}) para precursor YCrO calcinado em diferentes temperaturas (T) durante 6 horas.	58
Tabela 5.7 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX <i>in situ</i> do precursor DyCrO medidos na linha XPD.	63
Tabela 5.8 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX <i>in situ</i> do precursor GdCrO medidos na linha XPD.	65
Tabela 5.9 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX <i>in situ</i> do precursor NdCrO medidos na linha XPD.	67
Tabela 5.10 Temperaturas de formação das fases TRCrO_4 e TRCrO_3 obtidos das medidas DRX <i>in situ</i> na linha XPD nos modos XPDn (com patamares de T) e XPDk (cinética).	69
Tabela 5.11 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX do precursor DyCrO medido no forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h.	76
Tabela 5.12 Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX do precursor GdCrO medido no forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h.	76

Tabela 5.13 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX do precursor NdCrO medido no forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. 77

Tabela 5.14 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX do precursor PrCrO medido no forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h..... 78

Tabela 5.15 Momento magnético observado (μ_{exp}) e teórico (μ_{the}), Constante de Weiss (θ_{CW}), Temperatura de Curie e Néel ($T_{\text{C,N}}$) para as amostras $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$ 85

1 Introdução

Os óxidos envolvendo elementos terras raras e metais de transição têm sido alvo de muitos estudos devido às propriedades físicas e químicas neles encontradas. Esses estudos vêm sendo realizados com intuito de compreender e controlar os mecanismos que regem, principalmente, as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas [1,2]. Dois tipos desses materiais, que há muito tempo tem sido objeto de tais estudos, são aqueles que apresentam estruturas do tipo perovskita (ABO_3) e de zircônia (ABO_4).

Os óxidos com estrutura do tipo perovskita ABO_3 (onde A^{3+} podem ser elementos terras raras, metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos e B^{3+} geralmente são os metais de transição), geralmente, podem apresentar interessantes propriedades, como a Magnetorresistência colossal, supercondutividade, multiferroeletricidade, transição metal-isolante, dentre outras [1,3]. Além disso, alguns compostos que apresentam esta estrutura mostram um potencial de aplicação em memórias ferroelétricas, condensadores multicamadas de cerâmica, transdutores, sensores e memórias de múltiplos dispositivos de spintrônica controladas por campo elétrico e magnético [4–7]. Do ponto de vista estrutural, uma das vantagens de estudar os compostos perovskitas é a grande flexibilidade de acomodar diferentes átomos nos sítios A e B, podendo envolver um ou mais cátions em diferentes estados de oxidação. Como consequência a isso, a substituição destes sítios com diferentes cátions podem induzir mudanças nas propriedades física e gerar uma variedade de fenômenos [7,8]. Por outro lado, apesar dos óxidos perovskitas $YCrO_3$ e $YFeO_3$, objeto de parte do nosso estudo, na forma pura serem bastante estudados, poucos trabalhos têm tratado da substituição do sítio B com esses metais de transição. Assim, se faz necessário um estudo mais detalhado das propriedades desses compostos, bem como o entendimento dos mecanismos de formação da fase e das propriedades estruturais e magnéticas.

Para os óxidos do tipo zircônia, com fórmula geral ABO_4 , em que o sítio do cátion A^{3+} pode ser ocupado por elementos terras raras, ítrio e escândio. Já sítio do cátion B^{5+} geralmente são ocupados pelos átomos de V ou Cr. Do ponto de vista de aplicação, esses materiais podem ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e detectores de cintilação estado sólido [9,10]. No entanto, no caso específico dos compostos $ACrO_4$ não há uma quantidade significativa de trabalhos acerca das propriedades físicas e

químicas desta família, devido à dificuldade de preparação de amostras puras, além da instabilidade de manter o cromo no estado pentavalente [11,12]. Trabalhos recentes mostram que esta família de compostos apresentam sensibilidade as condições externas, e alguns relatam uma transição da fase estrutural do tipo zircônia para a *scheelite*, que induz a mudança nas propriedades estruturais e magnéticas [2,11–13].

De forma simplificada, neste trabalho propomos o estudo sobre caracterização estrutural e magnética da série de compostos $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{YCrO}_{3+\gamma}$ e $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$ (TR = Dy, Gd, Nd e Pr) obtidos a partir do método de coprecipitação. Neste sentido, o trabalho se estende ao estudo estrutural da formação e transição de fase dos precursores obtidos na síntese por coprecipitação, usando medidas *in situ* e *ex situ* de difração e absorção de raios X para a família $\text{YCrO}_{3+\gamma}$ e $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$ (TR = Dy, Gd, Nd e Pr). A técnica de absorção de raios X próximo à borda de absorção (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*, XANES) por ser seletiva e muito aplicada na caracterização de materiais, foi utilizada em medidas na borda K do Cr e Fe. Também foi feito estudo das propriedades magnéticas das amostras através das medidas de magnetização iniciais. No caso do sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) foi estudado o efeito nas propriedades magnéticas devido a substituição do sítio do Fe com Cr.

Esta tese está organizada em seis capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma introdução do trabalho. O segundo capítulo apresenta uma breve revisão sobre os aspectos teóricos das técnicas empregadas e das propriedades estruturais e magnéticas dos sistemas estudados. O capítulo três apresenta o estado da arte com a revisão dos principais resultados publicados na literatura sobre os compostos que foram estudados. O capítulo quatro descreve o método de preparação das amostras e as técnicas utilizadas no trabalho. O capítulo cinco relata os resultados e discussões acerca da preparação e das propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas das amostras estudadas. O capítulo seis são feitas as conclusões e perspectivas, abordando as contribuições deste trabalho considerando os objetivos propostos, e quais foram alcançados com o presente estudo. A última parte apresenta as referências consultadas durante o desenvolvimento do trabalho.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo será descrito brevemente alguns conceitos importantes para o entendimento das propriedades físicas dos sistemas estudados. Primeiramente descreveremos as propriedades magnéticas da matéria e as principais interações microscópicas magnéticas. Também será tratado dos conceitos que envolvem difração e absorção de raios X.

2.1 Magnetismo nos materiais

O magnetismo dos materiais tem sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. O momento magnético atômico surge devido às contribuições do momento angular orbital (L) e o momento eletrônico do spin (S). O momento angular orbital está associado ao movimento do elétron em torno do núcleo e o spin é o momento intrínseco do elétron. A resultante (L+S) se acopla pela interação spin-órbita, resultando num momento angular total J. Os átomos que possuem as camadas eletrônicas completamente preenchidas a soma total dos momentos dos elétrons é nula, implicando assim na ausência de propriedades magnéticas. Porém aqueles que possuem camadas semipreenchidas, como por exemplo, a camada 3d no grupo dos metais de transição e a 4f nos terras raras, verifica-se que a soma total dos momentos é não nula. Outra exemplo é no caso dos metais que possuem elétrons desemparelhados na banda de condução também apresentam propriedades magnéticas [14].

A resposta magnética dos materiais quando submetidos a um campo magnético externo é determinado pela estrutura eletrônica do átomo que compõe o material [14]. A energia de interação (E) entre o campo magnético externo (H) e os momentos magnéticos atômicos (μ) é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.1)$$

Podemos relacionar diretamente o campo magnético induzido B, com o campo magnético aplicado e com a magnetização do material (M), através da relação:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.2)$$

Com unidade do SI Weber/m² ou Tesla (1T= 10⁴ G) [15]. Quando o material é submetido a um campo magnético, os momentos magnéticos presentes no material tendem a se alinhar na direção do campo magnético externo, gerando assim uma magnetização coletiva no material, e a razão entre essa resposta magnética e o volume do material é chamada de magnetização ($M = \sum_i \mu_i / V$). Na maioria dos materiais magnéticos, a magnetização é proporcional ao campo magnético externo e sendo representada matematicamente por:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.3)$$

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial T} \quad (2.4)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética. A definição exata da susceptibilidade magnética é dada pela equação 2.4. A partir da equação 2.2 podemos definir:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi) \quad (2.5)$$

A susceptibilidade magnética é a resposta de um material a aplicação de um campo magnético externo e a análise do sinal e magnitude dessa grandeza permite classificar os materiais magnéticos em diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Esses são os comportamentos magnéticos mais comuns que os materiais podem apresentar [14,15].

Dentre as propriedades destacadas o diamagnetismo é o tipo de magnetismo mais comum e é observado em todos os materiais. Neste caso a susceptibilidade apresenta um valor muito baixo, negativo e independe da temperatura. Todas as substâncias apresentam este tipo de comportamento, porém na maioria das vezes sua contribuição é desprezada por ser muito pequena, principalmente em materiais com momentos magnéticos permanentes. No nosso trabalho não será descrito com mais detalhes, porém vale salientar a importância desta propriedade em materiais supercondutores, onde é observado um comportamento diamagnético perfeito, ou seja, expulsam todas as linhas de campo de dentro do material abaixo de uma temperatura crítica [16]. A seguir será tratado dos principais tipos de comportamento magnéticos.

2.1.1 Paramagnetismo

O paramagnetismo é caracterizado por uma susceptibilidade magnética positiva e pequena, da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} emu, que diminui com o aumento da temperatura. Estes materiais não apresentam resposta magnética a campo nulo. O estado paramagnético pode ser explicado através de um sistema físico composto de N partículas idênticas e separadas por uma distância que garante a não interação magnética dos momentos. Neste caso, apenas na presença de um campo magnético externo \mathbf{H} os momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}$ tendem a se alinhar na direção do campo [16]. Neste caso a energia associada à interação entre o momento magnético e o campo magnético externo pode ser expressa como

$$E_J = -g_J \mu_B m_J H \quad (2.6)$$

sendo que g_J é o fator de Landé, μ_B é o momento magneton de Bohr ($\mu_B = eh/2\pi m$), H é o campo magnético externo na direção z e m_J é o número quântico associado ao momento angular total [17]. O fator de Landé é um fator giromagnético que acopla a contribuição orbital e spin, definido como:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.7)$$

A magnetização pode ser encontrada a partir da média estatística do momento magnéticos na direção z ($\mu_{Jz} = -g_J \mu_B m_J$) pelo número de átomos por volume (N/V). Quando somamos a magnetização de todos os estados possíveis, temos que:

$$M = \frac{N}{V} g_J \mu_B J B_J(a) \quad (2.8)$$

$$B_J(a) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)}{2J} a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} a\right) \quad (2.9)$$

Onde $\frac{N}{V} g_J \mu_B J$ é a magnetização de saturação. $B_J(a)$ é conhecida como função de Brillouin e $a = g_J \mu_B H / K_B T$. No limite de altas temperaturas, a energia térmica do sistema supera a energia de interação entre os momentos de dipolos e campo magnético externo. Logo, a magnetização do sistema pode ser expressa como [17]:

$$M = \frac{N}{V} g_J \mu_B J \frac{g_J \mu_B H (J+1)}{3 K_B T} \quad (2.10)$$

A susceptibilidade magnética pode ser encontrada tomando como base a equação 2.3. Logo a susceptibilidade magnética do composto paramagnético obedece à lei de Curie e é representada matematicamente por:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N}{V} g_J^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3 K_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.11)$$

onde C é a constante de Curie [16]. O inverso da susceptibilidade varia linearmente com o aumento da temperatura, sendo 1/C a inclinação da reta. O momento magnético pode ser expresso como o momento efetivo (μ_{eff}):

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (2.12)$$

A partir da equação 2.11 podemos definir o momento efetivo em termos da constante de Curie:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3 K_B C}{N \mu_B^2}} \quad (2.13)$$

Para determinarmos momento angular de spin (S), o momento angular orbital (L) e o momento angular total (J) consideramos o número de elétrons que estão nas camadas incompletas do átomo e aplicamos as três regras de Hund, que são: (i) Os elétrons ocupam os estados de modo que o valor do spin total S é o maior valor permitido, sem violar o princípio de exclusão de Pauli; (ii) O valor do momento angular orbital total L é o maior valor compatível com o valor de S obtido na primeira regra; (iii) O valor do momento angular total J é igual $|L-S|$ se menos da metade da camada estiver ocupada e igual a $L + S$ se mais da metade da camada estiver ocupada. Quando exatamente metade da camada está ocupada, a aplicação das duas primeiras regras levam a $L = 0$ e, portanto $J = S$, *que é o caso para Gd^{3+}* . Para os íons lantanídeos: $J = L - S$, quando o número de elétrons 4f for menor que 7 (ex.: Nd^{3+} e Pr^{3+}); $J = L + S$, quando o número de elétrons 4f for superior a 7 (ex.: Dy^{3+}).

Na Tabela 2.1 são apresentados os valores do raio iônico dos cátions com coordenação 6 e dos momentos S, L e J para os íons estudados neste trabalho. Para os metais de transição os valores do momento total J (camadas 3d) se devem apenas ao momento de spin S e L= 0. Isso ocorre porque para íons 3d a interação do campo cristalino é muito mais forte do que a interação spin-órbita, resultando no congelamento (“*quenched*”) do

momento angular orbital, para uma simetria octaédrica. Para íons $4f$, os orbitais são muito menos distantes do núcleo e se encontram sob as camadas $5s$ e $5p$ de modo que os termos de campo de cristalino são menos intensos e a terceira regra de Hund é obedecida [17].

Tabela 2.1 Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento de spin (S), momento angular orbital (L) e momento angular total (J). Retirado da Ref. [17].

Íon	Raio Iônico (Å)*	Conf. eletrônica	L	S	J
Cr³⁺	0,615	[Ar]3d ³	3	3/2	3/2
Cr⁵⁺	0,345	[Ar]3d ¹	1/2	1/2	1/2
Fe³⁺	0,645	[Ar]3d ⁵	0	5/2	5/2
Y³⁺	0,960	[Kr]3d ⁰	0	0	0
Dy³⁺	1,027	[Xe]4f ⁹	5	5/2	15/2
Gd³⁺	1,053	[Xe]4f ⁷	0	7/2	7/2
Nd³⁺	1,109	[Xe]4f ³	6	3/2	9/2
Pr³⁺	1,126	[Xe]4f ²	5	1	4

*Ref. [18].

2.1.2 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Considerando que os momentos de um material estão próximos ao ponto que haja interação, ocorrerá o alinhamento entre eles. As formas mais comuns de alinhamento dos momentos magnéticos são paralelo e antiparalelo. Esse alinhamento paralelo/antiparalelo tende a diminuir com o aumento da temperatura até um certo ponto chamado de temperatura de transição magnética (T_N ou T_C) onde o material perde o ordenamento e passa para o estado paramagnético. Quando este alinhamento é paralelo entre si, até mesmo na ausência de um campo magnético externo, o material é denominado ferromagnético (FM).

A primeira explicação do ferromagnetismo foi dada por Pierre Weiss, que propôs a existência de um campo interno ou campo molecular, $H_m = \gamma M$ que é proporcional a magnetização do material, sendo intitulada de teoria de campo médio [15]. Quando aplicamos um campo magnético externo, o campo total presente neste material é dado pela soma das contribuições dos campos externo e interno, ou seja:

$$H = H_{ext} + \gamma M \quad (2.14)$$

onde γ é a constante de campo molecular de Weiss. A susceptibilidade na região de alta temperatura será dada pela lei mais geral de Curie, a chamada Lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{cw}} \quad (2.15)$$

Em que θ_{cw} é conhecido como temperatura de Curie-Weiss [17]. O desvio da lei de Curie se deve a contribuição do campo cristalino e também as interações de troca entre os íons magnéticos.

Quando $\theta_{cw} > 0$ temos uma interação ferromagnética e quando $\theta_{cw} < 0$ temos uma interação antiferromagnética. Uma maneira de determinar o valor desta constante é fazendo a extrapolação do inverso da curva de susceptibilidade, como pode ser observado na Figura 2.1. Sendo que a intersecção no eixo da temperatura não será na origem, como no paramagnetismo ideal, mas sim em θ_{cw} .

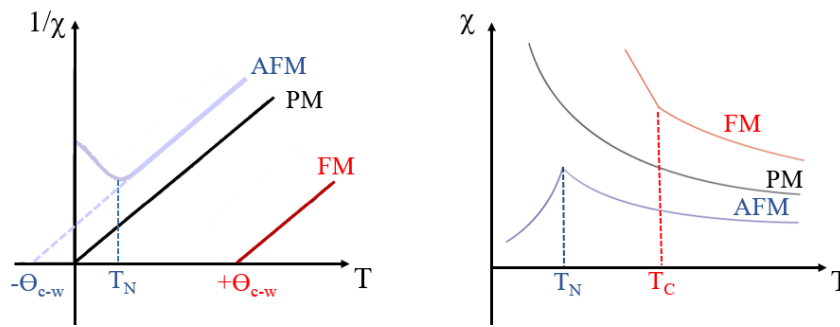


Figura 2.1 Dependência da susceptibilidade em função da temperatura para material (a) paramagnético, (b)ferromagnético e (c) antiferromagnético. Adaptado da ref. [16].

No caso antiferromagnético (AFM), os momentos se alinham antiparalelamente abaixo de uma temperatura característica denominada temperatura de Neél (T_N). Neste tipo de ordenamento magnético, ocorre a formação de duas ou mais redes, cada uma apresenta uma magnetização em uma dada direção. A interação entre os momentos, que pertencem a subredes diferentes, favorece o ordenamento antiparalelo e a soma vetorial dos momentos resultantes gera uma magnetização nula abaixo de T_N . Os materiais ferrimagnéticos são constituídos de íons ordenados antiparalelamente que apresentam uma magnetização não nula, porque possuem momentos magnéticos com intensidades diferentes.

Materiais antiferromagnéticos podem apresentar diferentes disposições dos íons na subrede e as interações podem gerar diferentes formas de antiferromagnetismo, sendo os tipos mais comuns A, C e G, como ilustrado na Figura 2.2 [14]. O acoplamento dos momentos magnéticos nas subredes em alguns materiais predominantemente

antiferromagnéticos podem não ser exatamente antiparalelo, ou seja, formam um ângulo diferente de zero originando uma magnetização não nula [17]. Nestes casos ocorre o aparecimento de uma componente denominada ferromagnética fraca, que pode ser observada em medidas de magnetização em função do campo devido a um pequeno laço de histerese na região de baixo campo.

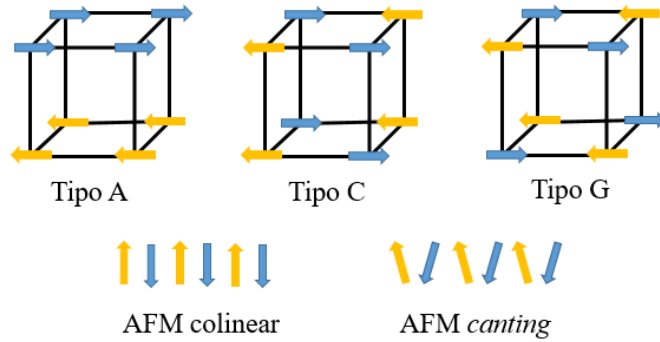


Figura 2.2 Tipos de antiferromagnetismo A, C, G e *canting*. Adaptado da ref. [15].

2.1.3 Interações magnéticas

Os mecanismos microscópicos que governam as propriedades magnéticas da matéria, em particular de óxidos de metais de transição, serão descritos a seguir. A primeira aproximação para entender o magnetismo em sólidos seria pela interação dipolar. Porém, as energias não seriam suficientes para se obter ordenamentos magnéticos observados experimentalmente. Isso faz com que o mecanismo de interação de troca seja responsável pelo ordenamento magnético. A interação de troca se origina de um termo quântico da interação eletrostáticas entre os elétrons dos íons vizinhos e do princípio de exclusão de Pauli. As interações de troca mais conhecidas são troca direta, supertroca, dupla troca e RKKY (metais) [17].

Para os elétrons em átomos magnéticos vizinhos que interagem sem a necessidade de um íon intermediário, essa interação é chamada de troca direta. Em geral, essas interações podem ser descritas pela Hamiltoniano de Heisenberg, como:

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (2.16)$$

onde J_{ij} é a integral de troca e S_i é o momento magnético do íon localizado no sítio i enquanto S_j é o momento magnético do íon localizado no sítio j . Quando $J_{ij} > 0$ a interação é ferromagnética e quando $J_{ij} < 0$ é do tipo antiferromagnética. Normalmente, a interação de troca direta não é tão comum pelo fato de não haver superposição suficiente entre os orbitais magnéticos dos íons vizinhos [17]. Assim, em muitos materiais magnéticos, é necessário considerar um tipo de interação de troca indireta. Em alguns óxidos ocorre a interação magnética de dupla-troca nos íons metais de transição, como por exemplo nas manganitas que apresentam valência mista. Neste caso o acoplamento entre os íons de metais de transição se dá por intermédio de um elétron itinerante que permuta entre esses íons [16].

A interação mais importante nos materiais em estudo é a interação magnética de supertroca. Assim como na interação magnética de dupla-troca, na supertroca há uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não vizinhos, que é mediada por um íon não magnético que se encontra entre os dois íons magnéticos, representado no esquema da Figura 2.3 pelos orbitais d mediados pelo íon não magnético de orbital p . As setas dentro dos orbitais indicam os elétrons itinerantes e as setas do lado de fora indicam os elétrons do subnível t_{2g} . No caso dos óxidos, o íon intermediário seria o oxigênio.

A interação de supertroca é definida pela interação de longo alcance, que envolve não só os átomos dos metais de transição, mas também os orbitais do oxigênio. E como tal depende de forma geral, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais d dos metais de transição e do ângulo de ligação entre os orbitais semipreenchidos. Essas condições são estabelecidas pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (G-K-A) [17]. Essas regras estabelecem que (i) a interação entre os orbitais semipreenchidos que formam um ângulo de 180° é forte e antiferromagnético, (ii) a interação que forme um ângulo de 90° é fraca e ferromagnética e (iii) quando a interação é devido a superposição de orbitais ocupados e vazios a interação será ferromagnética, como ilustrado na Figura 2.3.

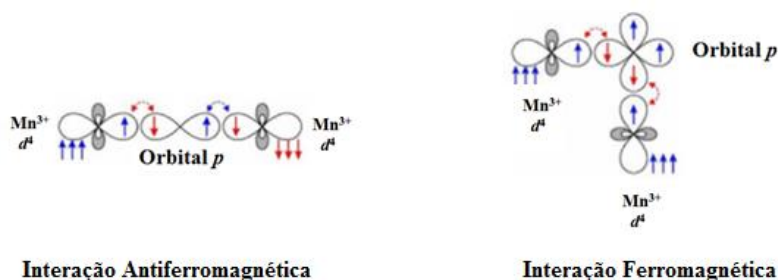


Figura 2.3 Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação de supertroca.

Como vimos, o alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos atômicos em um material é impulsionado por interações de troca que operam em distâncias interatômicas. Porém, algumas interações magnéticas causam, ou são causadas por uma torção de arranjos de átomos. O fenômeno do ferromagnetismo fraco (WF) observado nos materiais antiferromagnéticos é explicado pela interação antissimétrica Dzyaloshinski-Moriya (DM) [19]. O WF é produzido perpendicular ao eixo de rotação do antiferromagnético e a interação DM pode ser expressa como:

$$\hat{H}_{DM} = \vec{D}_{ij} \cdot \vec{S}_i \times \vec{S}_j \quad (2.17)$$

Onde \vec{D}_{ij} é vetor D-M e \vec{S}_i, \vec{S}_j são os momentos magnéticos dos íons vizinhos i e j . O produto do vetor e dos spins leva a uma energia de spin dependente da rotação, que favorece um alinhamento ortogonal, produzindo uma pequena torção, ou *canting*, dos momentos atômicos (ver Figura 2.2) [17].

2.2 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização estrutural de materiais cristalinos. Esta é aplicada em várias áreas de conhecimento, tais como química, física, geologia, engenharia de materiais, entre outras [20]. Neste trabalho essa técnica foi utilizada para identificar as fases das amostras policristalinas e outras informações estruturais, que serão descritas no decorrer desta seção.

Os sólidos podem ser divididos em materiais cristalinos e amorfos. Um material cristalino apresenta o arranjo dos átomos formado por uma rede de células unitárias empilhadas ordenadamente em três dimensões, idênticas entre si e com longo alcance. A ausência do arranjo cristalino de longo alcance caracteriza os chamados sólidos amorfos (Ex. plástico, vidro). A célula unitária representa a menor estrutura que o cristal pode ter e os seis parâmetros de rede que definem a célula unitária são: a , b e c (que indicam o comprimento dos três eixos), e os ângulos interaxiais α , β e γ , que são os três ângulos existentes em um vértice da célula. A Figura 2.4 (I e II) representam a rede cristalina e a

célula unitária. Existem sete tipos de sistemas cristalinos: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (trigonal), hexagonal, monoclínica e triclínica. Os três itens que definem uma estrutura cristalina são o grupo espacial (a partir do qual o sistema cristalino, a classe do cristal e os elementos de simetria podem ser deduzidos), as dimensões da célula unitária e as coordenadas atômicas.

A regularidade da estrutura cristalina forma planos de átomos, que são os conjuntos de planos que interceptam os pontos da rede, e a distância entre dois planos vizinhos é chamada de distância interplanar. Para representação dos planos cristalinos são utilizados os chamados índices de Miller [21]. Esses índices correspondem ao inverso do valor no espaço recíproco em que o plano corta os eixos no espaço real. São os planos cristalinos que emitem os sinais na técnica de difração de raios x. A Figura 2.4 (III) ilustra os planos cristalinos (100) e (110).

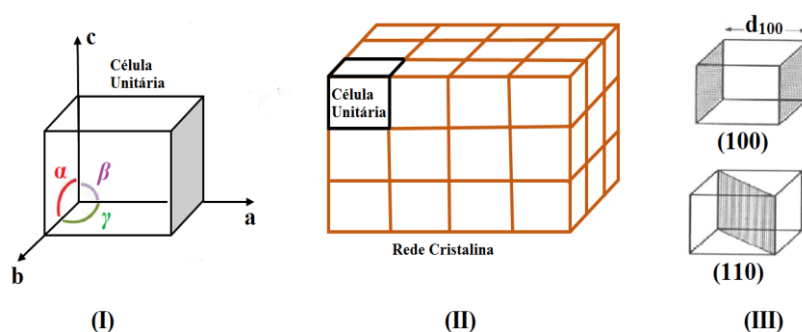


Figura 2.4 Representação da (I) célula unitária, (II) rede cristalina e (III) de planos cristalográficos. Adaptado da ref. [21].

Os raios X (RX) são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 10^{-10} a 10^{-8} m que podem ser gerados usando tubos de raios catódicos (TRC) ou fontes sincrotron [22]. Os TRC também são chamados de fontes convencionais, e neste caso os raios X são produzidos pela colisão de elétrons (gerados por emissão termiônica de um filamento de tungstênio) com um material alvo que irá emitir fótons de RX com espectro contínuo e característico. Em fontes sincrotron elétrons e pósitrons são acelerados em velocidades relativísticas em uma órbita circular mantida por campos magnéticos. Na região do dipolo magnético, o feixe de espectro contínuo é obtido com o desvio da trajetória dos elétrons. A energia do feixe de alta entidade é selecionada com auxílio de cristais monocromadores. A vantagem das fontes sincrotron é o feixe de raios X com alta intensidade (cerca de 10^5 mais intenso que as fontes convencionais) e uma radiação

altamente polarizada com largo range de energia. Essas características fazem com os experimentos usando este tipo de fonte tenham maior precisão comparadas com experimentos obtidos com fontes convencionais.

O fenômeno da difração de raios X é possível devido a radiação eletromagnética apresentar comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas, fazendo com que os feixe de RX seja difratado pelos planos dos cristais com arranjo periódico [21]. W. H. Bragg desenvolveu uma teoria simples para descrever o fenômeno de difração de raios X em cristais. Esta teoria explica que quando um feixe de raios X monocromático com comprimento de onda λ , incide sobre o cristal em um ângulo θ em relação aos planos (hkl) separados por uma distância interplanar d_{hkl} , as ondas espalhadas sofrerão interferência construtiva se a diferença de caminho entre os raios X incidente e refletido for um número inteiro vezes o comprimento de onda. Ou seja, $ab + bc = n\lambda$, seguindo a Figura 2.5. Logo,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.18)$$

Essa relação é conhecida como lei de Bragg. Quando o feixe é incidido em vários ângulos, o resultado final é um conjunto de pontos em que a amostra pode difratar construtivamente, formando um gráfico de intensidades em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada) chamado padrão de difração.

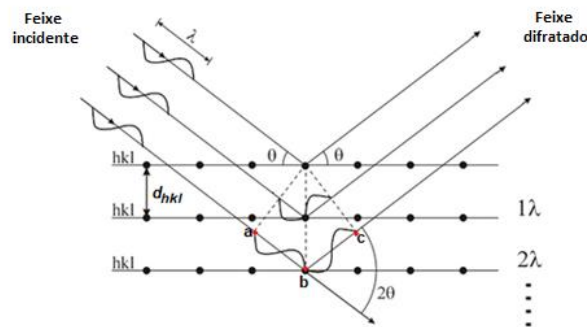


Figura 2.5 Difração de raios X por um cristal do ponto de vista de Bragg. Adaptado de [23].

O feixe de raios X ao ser difratado por uma amostra carrega informações sobre o arranjo atômico e geometria cristalina do material. De maneira geral, as amostras ao serem analisadas por difração de raios X podem estar na forma de monocristais ou policristais. No caso do nosso trabalho as amostras são policristalinas. Para este tipo de amostra são

realizadas medidas de DRX do pó fino que é formado de vários cristalitos orientados aleatoriamente. Neste caso, quando uma radiação monocromática incide no pó, é formado um padrão de círculos concêntricos. E a altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usados para determinar de forma precisa a estrutura do material. Para análise das medidas de difração e extração dos parâmetros estruturais das amostras envolvidas neste trabalho foi empregado o método de refinamento Rietveld, descrito no próximo subcapítulo.

2.2.1 Refinamento Rietveld

O método de refinamento desenvolvido por Hugo Rietveld para caracterização estrutural de materiais cristalinos na forma pó é mundialmente utilizado. Este método pode ser aplicado para difração de nêutrons e elétrons, usando radiação monocromática [24]. O método de Rietveld faz uso do método matemático estatístico, chamado de mínimos quadrados para estimar um padrão teórico dos picos de difração, até que esse padrão sejam muito próximo do padrão de difração experimental. A expressão utilizada para descrever o refinamento é dada pela equação 2.19, em que o objetivo é a minimização do resíduo S_y , dado por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.19)$$

onde w_i é o peso ou desvio de cada ponto medido dado por $w_i=1/y_i$, sendo y_i a intensidade no i -ésimo ponto medido e y_{ci} é a intensidade no i -ésimo ponto calculado. Para realizar o refinamento Rietveld é necessário seguir um modelo estrutural inicial da fase identificada.

No refinamento os parâmetros usados para refinar são: parâmetros estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, fator de escala, parâmetros térmicos), parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros assimetria, orientação preferencial, entre outros. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão adequado à fase que se pretende estudar. O cálculo das intensidades (y_{ci}) que melhor se ajuste ao padrão observado é dado pela equação [25]:

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{Pk} |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r + y_{bi} \quad (2.20)$$

onde y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (*background*) do i -ésimo ponto, S_t é o fator de escala, k é o índice de Miller para reflexão de Bragg; L_{Pk} representa a função polarização de Lorentz e multiplicidade; Φ é a função do perfil de reflexão; P_k é a função de orientação preferencial; F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg; A é um fator de absorção e S_r é o fator de rugosidade.

Os parâmetros expressos na Equação 2.20 são parâmetros variáveis e que serão refinados. O fator de escala (S_t) é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases cristalinas na amostra. O fator de estrutura (F_k) é a combinação dos fatores de fase, espalhamento atômico e Debye-Waller. O fator de fase é um fator exponencial que define a mudança de amplitude do feixe difratado devido a diferença das interferências das ondas em função das posições dos átomos. O fator de espalhamento atômico é a ampliação normalizada do número de elétrons para um determinado ângulo. A intensidade dos feixes espalhados é a soma do espalhamento de todos elétrons da célula unitária, ou seja, é proporcional ao número atômico dos átomos que constituem a amostra. O fator de Debye-Waller é um fator de correção térmico (M_n), que está relacionado ao movimento de vibração dos átomos da célula unitária em torno de uma posição de equilíbrio. A combinação destes fatores resultam no fator de estrutura (F_k), dado por:

$$F_k = \sum_{n=1} N f_n e^{2\pi i(h_{xn} + k_{yn} + l_{zn})} e^{-2M_n} \quad (2.21)$$

onde f_n é o fator de espalhamento para o átomo n ; N é a multiplicidade de ocupação do sítio, h, k, l são os índices de Miller e xn, yn, zn são as coordenadas de posição do n -ésimo átomo.

A amplitude total do feixe difratado é a soma das contribuições de cada célula unitária nas direções de difração permitidas pela geometria da rede. A intensidade medida é proporcional ao quadrado do fator de estrutura vezes seu complexo conjugado. O cálculo da intensidade total do feixe difratado além do fator de estrutura, deve incluir correções em função do aparato experimental e da amostra analisada. Outro parâmetro importante no refinamento é a função matemática que descreve o perfil das reflexões de Bragg. Existem várias funções que descrevem os picos de DRX, dentre elas: Gaussiana, Lorentziana,

Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII. No caso de amostras que apresentam picos assimétricos, as funções Voigt e pseudo-Voigt são as que melhor se ajustam. Essas duas funções são resultado de uma soma das funções gaussiana e lorentziana, ambas normalizadas [26]. Encontrar uma função que define da melhor forma os picos é de fundamental importância, pois os picos carregam as informações de altura dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada, que são as mais importantes contidas em um padrão de difração.

A qualidade do refinamento S_{Gof} (“*Goodness of fit*”) ou S^2 é feito pela razão do R_{wp} com o valor do erro esperado R_{exp} . O resíduo R_{wp} atribui o erro associado a cada intensidade uma função de número de contagens, usando o fator de ponderação w_i . O erro esperado (R_{exp}) é obtido do erro estatístico associado às intensidades medidas [26].

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (2.22)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad (2.23)$$

$$S_{Gof} = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{(N-P)^2}} \quad (2.24)$$

Sendo y_i e y_{ci} as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto do padrão e w_i é o valor ponderado das intensidades, N é o número de observações e P o número de parâmetros a serem refinados.

O programa usado para o refinamento Rietveld precisa de um arquivo de entrada que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra em estudo, como os dados de simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação, parâmetros de rede. Os parâmetros instrumentais refinados consiste do deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, *background* e orientação preferencial. Esses fatores estão relacionados diretamente com o posicionamento da amostra no equipamento, a função perfil que está sendo utilizada no refinamento e as condições de preparação da amostra. Os parâmetros estruturais refinados das fases contidas na amostra são as posições atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico), fator de ocupação do átomo no seu respectivo sítio e os parâmetros da função perfil usada.

2.3 Absorção de raios X

Atualmente, a absorção de raios X (XAS) é uma técnica bem estabelecida e muito utilizada no estudo da estrutura eletrônica e atômica local de sólidos, líquidos e gases em uma ampla gama de condições externas definidos pela temperatura, pressão, etc. Os primeiros estudos experimentais de absorção de raios X foram iniciados com a descoberta dos raios X. Mas, só foi estabelecida com a criação dos laboratórios de radiação síncrotron [27]. Sabe-se que a radiação eletromagnética ao incidir na matéria pode ser absorvida ou espalhada pelos átomos devido a diversos processos, entre eles espalhamento coerente e incoerente, efeito fotoelétrico e produção de pares.

No espalhamento coerente o fóton é espalhado com energia igual à do feixe incidente, e no incoerente o fóton espalhado tem energia menor que a do fóton incidente. Esses são os chamados efeitos Rayleigh e Compton, respectivamente. O efeito fotoelétrico ocorre quando um fóton de um feixe de raios X colidem com os elétrons de uma camada interna e é totalmente absorvido. Fazendo com que este elétron seja arrancado de um nível ligado para um estado desocupado, criando assim um fotoelétron. Este fotoelétron possui uma energia igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a sua energia de ligação inicial. Após ejetado, o fotoelétron percorre uma pequena distância e é rapidamente absorvido. A produção de pares consiste na colisão de um fóton de alta energia com o campo nuclear, resultando na geração de um par elétron-pósitron. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende do elemento absorvedor e da energia do fóton incidente, denominada seção de choque. Na absorção de raios X utiliza-se a região do espectro eletromagnético com energias onde o processo mais comum é o efeito fotoelétrico.

O feixe de raios X com intensidade (I_0) incide em um material absorvedor de espessura x e sofre atenuação, a intensidade final observada (I) será:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.25)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção e é a quantidade básica medida em XAS. Este coeficiente descreve quão fortemente os raios X são absorvidos em função da energia incidente e depende da densidade, número atômico e da estrutura local do material absorvedor. Os principais modos de medidas de absorção são transmissão e fluorescência.

O modo de fluorescência é muito usado quando se tem amostras diluídas. No modo de transmissão a intensidade é medida antes (I_0) e depois (I) da interação com a amostra. A Figura 2.6 (a) ilustra como é realizado um experimento de absorção de raios X usando o modo de transmissão.

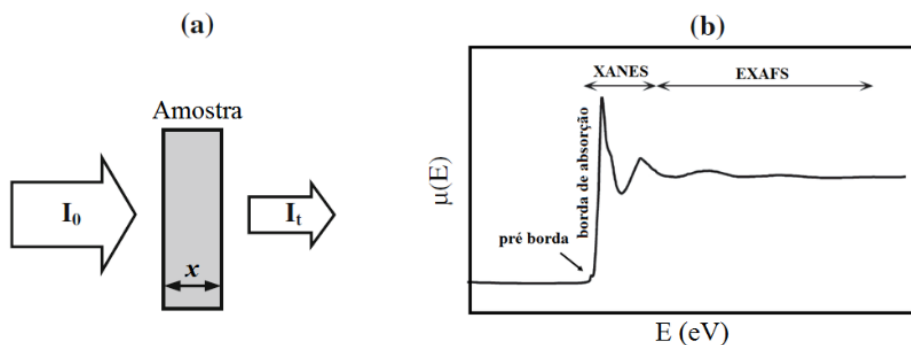


Figura 2.6 Esquema (a) de medida no modo de transmissão e (b) coeficiente de absorção $\mu(E)$ em torno da borda de absorção. Adaptado de [28].

O espectro XAS pode ser dividida em três regiões: pré-borda, borda e região pós borda de absorção, como ilustrado na Figura 2.6 (b). A primeira região é chamada de pré-borda, onde as intensidades de absorção geralmente não são consideráveis. Mas, para borda K de elementos metais de transição, nesta região pode ocorrer transições fracas de $1s \rightarrow 3d$, devido para estados desocupados deste elementos, e para os metais de transição com simetria tetraédrica é possível observar transições intensas na região de pré borda, devido esta simetria favorecer a hibridização entre estados 2p do oxigênio e 3d do MT [29].

Na região da borda de absorção ocorre o aumento abrupto da absorção. Isso acontece quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron dos níveis mais internos do átomo ($1s \rightarrow 4p$) para uma camada mais energética. Cada material possui uma energia específica da borda de absorção. A terceira região corresponde a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta terceira região é subdividida nas regiões de XANES e EXAFS.

A região de XANES (*X-Ray Absorption Near-edge Structure*) é a região muito próxima da borda de absorção, até aproximadamente 50 eV. Nessa região são observadas oscilações intensas do coeficiente de absorção, que são explicadas pelos múltiplos espalhamentos que dependem da geometria tridimensional do cristal e transições para níveis desocupados. Estes fatores tornam essa região sensível às ligações química

exibindo, por exemplo, traços característicos para estado de oxidação do átomo de absorvedor e um meio de distinguir entre diferentes coordenação [30]. Cálculos teóricos da estrutura fina nesta região são complexas e a precisão de tais simulações ainda é limitada, embora progressos significativos tem sido feito nos últimos anos [30]. Portanto, nesta região geralmente é feita uma análise qualitativa dos espectros, com auxílio de espectros conhecidos, e é possível quantificar as razões pelas quais estes padrões estão presentes na amostra usando uma combinação linear.

A região de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) os fótons de raios X de alta energia incidem nos átomos do material absorvedor promovendo os fotoelétrons a um estado livre ou contínuo. Esta região não depende da ligação química, e sim do arranjo atômico em torno do átomo absorvedor. A função de onda do fotoelétron espalha-se, que por sua vez acaba sendo retroespalhada pelos átomos vizinhos, no chamado espalhamento simples. Esta interferência entre a função de onda do fotoelétron e a parte retroespalhada gera variações no coeficiente de absorção do material. Este contém informações sobre a desordem, às distâncias iônicas e a quantidade de átomos vizinhos em relação a átomo absorvedor [31].

3 Estado da Arte

Neste capítulo será apresentado uma revisão da literatura a respeito das propriedades conhecidas dos compostos perovskitas e zircônia estudados neste trabalho.

3.1 Compostos ABO_3

Uma família de compostos estudados neste trabalho são os óxidos perovskitas, que são uma classe importante de compostos com vasta aplicação tecnológica [3,32]. A família mais geral das perovskitas apresenta estequiometria ABO_3 , onde A é um elemento com raio iônico grande, comumente os elementos terras raras, metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos. Já o cátion B apresenta um raio iônico pequeno, constituído na maioria por metais de transição. Uma perovskita ideal apresenta estrutura cristalográfica cúbica, como ilustra a Figura 3.1, onde os cátions A são coordenados por 12 átomos de oxigênio e os cátions B por seis átomos de oxigênio.

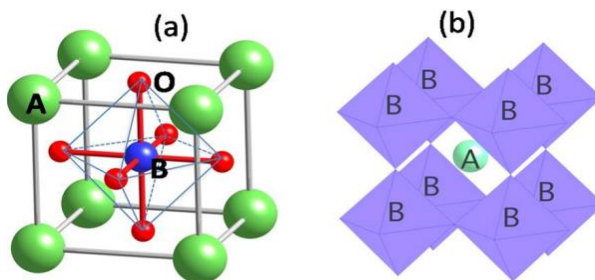


Figura 3.1 Célula unitária de uma perovskita ideal cúbica (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros (b). Adaptado de [32].

A maioria dos compostos perovskitas não apresentam simetria cúbica ideal em temperatura ambiente, isso devido a distorções ou deslocamentos dos átomos que levam a mudanças na simetria desses compostos. As distorções geralmente estão associadas a desigualdade nos tamanhos dos raios iônicos dos elementos envolvidos ou deformações dos octaedros. Para perovskitas distorcidas, utiliza-se certa tolerância de ocupação do átomo, que Goldschmidt definiu por um fator de tolerância [33].

As propriedades funcionais encontradas nestes compostos podem estar relacionadas com sua estrutura cristalina e com a flexibilidade de composição catiônica e de oxigênio. Em materiais perovskitas, a substituição parcial do sítios A e B podem induzir a uma variedade de fenômenos interessantes, já observados por alguns autores [34]. No entanto, os mecanismos causadores destes fenômenos ainda são fonte de estudo para que se chegue a uma melhor compreensão da sua natureza.

Os óxidos perovskitas com fórmula $A(\text{Fe,Cr})\text{O}_3$ são amplamente estudados, isso devido a propriedades magnéticas e elétricas apresentadas e por serem fortes candidatos a serem utilizados no desenvolvimento de dispositivos de gravação magnética, sensores e eletrodos condutores. Esses resultados são fortemente dependentes do íon MT inserido na estrutura [32,35]. No caso de estruturas do tipo ACrO_3 , ou seja, o íon inserido é o cromo, elas são chamadas de ortocromitas. Esta é uma interessante classe de composto por apresentar uma grande variedade de propriedades físicas e químicas, dependendo do íon introduzido no sítio A [36–40].

Quando o íon A é o Y, Dy, Gd, Nd e Pr, esses materiais geralmente apresenta uma estrutura perovskita distorcida ortorrômbica e ordenamento antiferromagnético predominante [40–44]. O Y^{3+} é não magnético, por isso a T_N em torno de 140 K é devido somente as interações dos íons $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ [45]. Os íons trivalentes Gd, Dy, Nd e Pr apresentam um comportamento magnético complexo, com diferentes temperaturas de transição. Nestes compostos podem ocorrer interações do tipo $\text{A}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$, $\text{A}^{3+}\text{-O-A}^{3+}$ e $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$. Quando a amostra é resfriada de temperatura ambiente, a subrede do Cr é a primeira a se ordenar com a temperatura (T_{N1}), pois são interações mais fortes e predominantes. Em temperaturas abaixo de 15 K são observadas transições associadas as interações entre os íons terras raras [40,46].

As propriedades magnéticas dos compostos RFeO_3 (R= terra rara ou ítrio) continuam sendo muito estudadas devido as promissoras aplicações [47]. Para o composto YFeO_3 , a estrutura ortorrômbica é geralmente obtida com grupo espacial $Pnma$, apresentando um ordenamento antiferromagnético abaixo de 640 K [48,49]. Os compostos $\text{A}(\text{Cr,Fe})\text{O}_3$ apresentam ordenamento antiferromagnético tipo G, juntamente com ferromagnetismo fraco (WF) abaixo de T_N . A componente ferromagnética fraca é evidenciada nos dados de magnetização em função do campo na região de baixo campos nas medidas feitas abaixo de T_{N1} . O WF ocorre devido esses materiais apresentarem um

antiferromagnetismo não colinear, chamado de *canting*, que é a inclinação dos momentos magnéticos, e dá origem a interação Dzyaloshinsky–Moriya (D–M) [46,50–52].

Trabalhos têm tratado do efeito da substituição com diferentes cátions nos sítios A e B das perovskitas ABO_3 [53–56], com intuito de modificar as propriedades magnéticas. O primeiro estudo realizado no sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ foi reportado por Wold e Croft em 1959, [57]. Ainda hoje, trabalhos tem sido realizados sobre investigação das propriedades magnéticas desta mesma série [58–64]. Isso porque neste compostos a substituição de Cr e Fe induz anomalias no momento magnético que dependem da temperatura e concentração. E ainda afirmaram que a região mais complexa seria na concentração intermediária dos íons de metais de transição envolvidos. As amostras foram identificadas com estrutura ortorrômbica ($Pbnm$) e apresentaram uma redução dos parâmetros de rede com o aumento de Cr, que foi associado a diferença de raios iônicos do Fe^{3+} por Cr^{3+} (0,645 Å e 0,615 Å, respectivamente). Um dos efeitos incomuns que esses compostos apresentam é o fenômeno da magnetização reversa (MR). Este fenômeno é a mudança do sinal da magnetização espontânea abaixo de uma determinada temperatura, chamada temperatura de compensação (T_{comp}), onde abaixo desta temperatura a magnetização é negativa [64].

O fenômeno da magnetização reversa tem atraído muita atenção nos últimos anos devido as interessantes propriedades físicas fundamentais e o potencial de aplicações [65–68]. Este fenômeno foi relatado para alguns compostos ferrimagnéticos e é explicado devido a diferente dependência da temperatura da magnetização das subredes em torno de um metal de transição de diferentes sítios cristalográficos, como nos compostos *spinel*, *garnets* [69–72]. Para ferromagnetos do tipo SmAl_2 , esse fenômeno tem sido explicado devido ao grande momento orbital do íon terra rara que se alinha antiparalelamente ao momento de spin [73]. Em compostos perovskitas com antiferromagnetos *canting* tem sido observado o fenômeno da MR em vários compostos [66,67,74–76]. Nestes trabalhos a magnetização reversa é tratada devido ao acoplamento antiferromagnético entre os momentos dos íons terras raras e do metais de transição, e competição entre anisotropia magnética e interação D-M.

Nos compostos perovskitas onde é feita a substituição parcial dos íons dos sítios A e B, como em $\text{La}_{1-x/2}\text{Bi}_{x/2}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ e $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, o fenômeno da MR tem sido associado a ocupação aleatória dos íons no sítio B desta estrutura [64,77,78]. No caso da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, foi previsto teoricamente que o estado ferrimagnético resulta em um acoplamento de momentos ferromagnéticos fraco entre Fe–O–Fe e Cr–O–Cr e que a

interação Fe–O–Cr poderia gerar o efeito da MR neste sistema [58]. Alguns trabalhos tem relatado o fenômeno da magnetização reversa para concentrações intermediárias do composto $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [79–82]. Nesses trabalhos tem-se assumido que os íons de Fe^{3+} e Cr^{3+} estão distribuídos aleatoriamente no sítio B. Onde os mecanismos que dão origem ao *canting* dos momentos AFM são a anisotropia magnética *single-ion* e a interação antisimétrica D-M. De modo que há uma concorrência desses efeitos, que se torna mais pronunciado quando se tem $x = 0,5$. Os momentos líquidos produzidos por estes dois íons são em sentido oposto e têm dependência com a temperatura. De modo que quando a temperatura diminui a magnetização negativa ocorre, apenas em campos baixos. Se o campo aplicado é suficientemente grande, a anisotropia magnética é superada pela energia induzida pelo campo, o momento magnético resultante é orientado paralelamente à direção de campo, e a magnetização negativa desaparece. Recentemente, medidas de absorção de raios X na região de XANES tem evidenciado a existência de valências mistas neste composto [82].

3.2 Compostos ABO_4

Outro material que vem sendo estudado neste trabalho são os compostos com a fórmula geral ABO_4 , onde A pode ser ocupado por elementos de terras-raras, ítrio e escândio. O sítio B incluem uma variedade de íons, como P, As, Ce e V [83,84]. Esses compostos são isoestruturais ao ZrSiO_4 , por isso são denominados tipo zircônia, e alguns trabalhos sugerem potencial para aplicações tecnológicas, como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, detectores de cintilação do estado sólido [9,10]. Para compostos ACrO_4 onde A apresenta raio iônico grande, como Pr e La, os compostos podem apresentar estrutura monoclinica com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ [85,86]. Na maioria dos casos os compostos ACrO_4 apresentam, a pressão e temperatura ambiente, uma estrutura tipo zircônia tetragonal com grupo espacial $\text{I4}_1/\text{amd}$ [11]. Trabalhos tem relatado uma transição estrutural da estrutura tipo zircônia ($\text{I4}_1/\text{amd}$) para estrutura *scheelite* ($\text{I4}_1/\text{a}$) sob certas pressões e temperatura [2,11,12]. Na estrutura tetragonal com grupo espacial $\text{I4}_1/\text{amd}$ o cátion A é coordenado por oito íons de oxigênio (AO_8) e o cromo é coordenado por quatro oxigênios (CrO_4), como mostra a Figura 3.2.

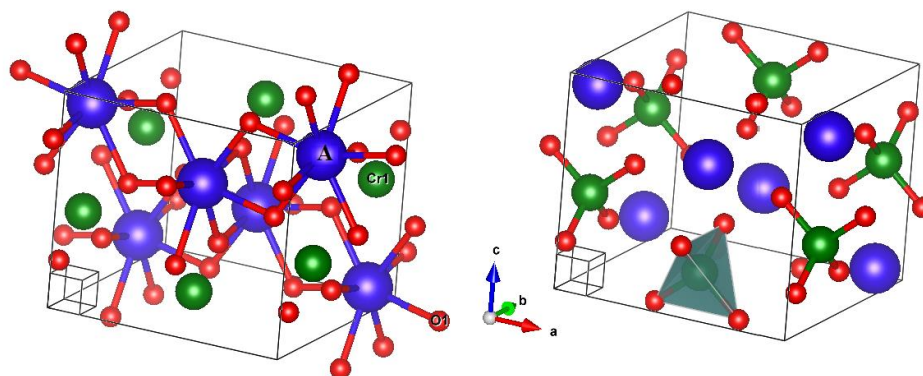


Figura 3.2 Representação da estrutura cristalina da amostra ACrO_4 . Adaptado da ref. [87].

O grande interesse nestes compostos se deve a presença de diferentes tipos de íons magnéticos, A^{3+} e Cr^{5+} , onde os fenômenos magnéticos observados neste compostos se devem as interações entre os elétrons $3d$ e $4f$ [9]. As transições observadas nestes compostos ACrO_4 geralmente são muito baixas, abaixo de 30 K [88]. No caso de YCrO_4 as propriedades magnéticas são definidas pelos íons de Cr^{5+} , já que o Y^{3+} é diamagnético. Para os compostos onde A são os íons Y, Dy e Gd, as propriedades magnéticas relatadas na literatura mostram um comportamento ferromagnético com temperatura de transição magnética (T_c) entre 9 e 22 K [11,86,88]. Já para os compostos onde A são Nd e Pr apresentam ordenamento antiferromagnético [85,86,89]. Os métodos de síntese relatados para estes compostos geralmente são método precursor, reação estado sólido, onde se usam condições com alto controle da oxidação, temperatura e tempo de síntese. A complexidade relatada em se trabalhar com os compostos ACrO_4 , se deve a dificuldade de preparação de amostras puras, devido à falta de instabilidade do íons Cr^{5+} com a temperatura de síntese [90]. Já que em 700°C a fase já se decompõe em uma estrutura tipo perovskitas ABO_3 .

4 Metodologia da Pesquisa

Neste capítulo será apresentado o método de preparação das amostras obtidas neste trabalho de tese. Será descrito conceitos básicos necessários para o entendimento das técnicas, seguido das condições experimentais utilizadas nas medidas.

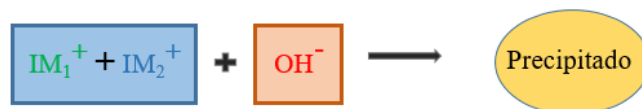
4.1 Preparação das Amostras

Os óxidos perovskitas e do tipo zircônia tem sido preparados por diversos métodos de síntese [3,7,32,90]. No caso dos compostos tipo zircônia estudados neste trabalho $(Y,TR)CrO_{3+\gamma}$, existe uma grande instabilidade na valência do Cr tornando difícil o uso de métodos "convencionais" de preparação de compostos. Portanto, a busca por métodos de síntese com maior eficiência e que sejam de baixo custo e de fácil manipulação é necessária.

A rota de síntese escolhida para preparação das amostras foi o método químico da coprecipitação. Este método de preparação de amostras é muito utilizado devido sua eficiência na obtenção de óxidos metálicos tanto na forma *bulk* como nanoestruturada. Os compostos obtidos por este método apresentam uma mistura mais eficiente dos cátions metálicos. Isto faz com que as amostras obtidas por esse método apresentem maior homogeneidade, menor temperatura e tempo de síntese, e alguns casos minimiza a ocorrência de fases espúrias.

O método da coprecipitação consiste na precipitação simultânea de dois ou mais íons metálicos em solução, geralmente aquosa [91]. Os conceitos que explicam esse método de síntese são descritos no trabalho de Courty et al [92]. Neste método para a formação do precipitado, é necessária a supersaturação da solução. Isto pode ser feito com aumento da temperatura da solução, pela evaporação do solvente, ou quimicamente com modificação do pH. As características morfológicas e estruturais das amostras obtidas por coprecipitação dependem de muitos parâmetros, sendo o mais importante a supersaturação, que influencia diretamente nos processos de nucleação e crescimento das partículas. Claro que os íons usados na síntese influenciam no processo, assim como os procedimentos experimentais adotados na síntese. Quando o procedimento de supersaturação de uma

solução com dois ou mais íons metálicos (IM), envolve a adição de uma solução base de hidróxidos (OH), teremos a seguinte reação:



Nesse caso, os íons metálicos estão hidrolisados formando um precipitado, em geral para composição com mais do que um metal, que ainda não formam fases cristalinas. Devido a isso, o precipitado é submetido a tratamentos térmicos para obtenção da fase desejada. Neste trabalho por convenção os precursores foram chamados de (Y,TR)CrO, onde TR = Dy, Gd, Nd e Pr. Os sistemas de amostras policristalinas obtidas neste trabalho foram preparados pelo método da coprecipitação seguindo os procedimentos da ref. [93]. Para obtenção das séries de amostras foram usados os sais de partida em quantidades estequiométricas. Os reagentes da marca Sigma-Aldrich utilizados na preparação das amostras deste trabalho foram:

- Cr,Fe(NO₃)₃·9H₂O (99%)
- Y,(Pr, Nd, Gd)(NO₃)₃·6H₂O (99,8%)
- Dy(NO₃)₃·xH₂O (99,9%)

Os sais de partida foram dissolvidos em quantidades estequiométricas em 20 ml de água destilada à temperatura e pressão ambiente. Essa solução foi agitada usando um agitador magnético, e em intervalos de 5 min foram adicionados 5 ml de solução de hidróxido de sódio (NaOH), com concentração de 1 mol/L de água destilada, para controlar o pH, até atingir um valor de 13. A escolha do valor deste pH é para garantir que todos os metais envolvidos na solução estivessem hidrolisados. O precipitado obtido foi coletado utilizando uma centrífuga com velocidade de 3000 rpm. Foram realizadas três lavagens no precursor com água destilada, para remoção do NaNO₃. Após a lavagem o precipitado foi submetido ao processo de secagem à 50 °C durante 5 dias. O precipitado seco foi submetido ao processo de maceração para obtenção do pó precursor. O fluxograma abaixo ilustra os processos envolvidos na síntese por coprecipitação.

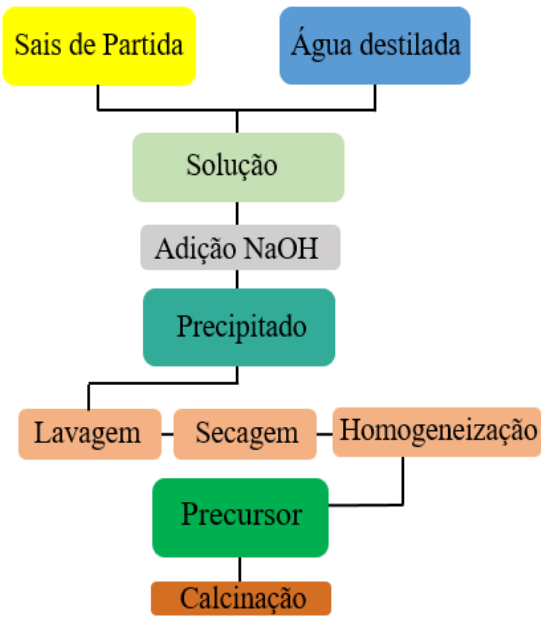


Figura 4.1 Diagrama de produção das amostras.

Neste trabalho foram utilizadas técnicas de caracterização *in situ* e *ex situ*. Para as medidas *in situ*, foi utilizado o material precursor e o processo de calcinação foi realizada juntamente com a coleta da medida de difração ou absorção de raios X. Para obtenção das amostras *ex situ*, o precipitado (precursor) foi calcinado em temperaturas específicas para cada amostra em um forno do tipo mufla. A Tabela 4.1 a seguir mostra as amostras *ex situ* obtidas neste trabalho:

Tabela 4.1 Amostras preparadas neste trabalho na forma *ex situ* usando forno tipo mufla.

Amostra	Temperatura (°C)	Duração (horas)
YCr _{1-x} Fe _x O ₃	1200	48
YCrO ₄	400 e 500	6
DyCrO ₄	500	6
(Gd, Nd, Pr)CrO ₄	500 e 600	6
YCrO ₃	600 e 700	6
(Dy, Nd, Pr)CrO ₃	700	6
GdCrO ₃	650 e 700	6

4.2 Medidas de difração de raios X

Neste trabalho às medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando fonte convencional e síncrotron de raios X. Essas medidas foram feitas em dois conjuntos experimentais: *in situ* e *ex situ*. Nas medidas *in situ* a coleta dos padrões de DRX é feita

simultaneamente com a calcinação do precursor. Nas medidas *ex situ* os precursores foram calcinadas em um forno tipo mufla e depois foi feita a medida de DRX na amostra já formada. As medidas de DRX usando fonte convencional de RX foi utilizado um difratômetro com geometria Bragg-Bretano de marca Panalytical com radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobre (1,54056 Å e 1,54439 Å, respectivamente). Os dados foram coletados no modo contínuo com passo de 0,01° e intervalo angular de 15 a 80°. Neste equipamento as medidas *in situ* foram realizadas utilizando um forno acoplado ao difratômetro de raios X (Empyrean, PANalytical).

Experimentos de difração de raios X com alta resolução e em alta e baixa temperatura também foram realizados. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS), na linha de luz de difração de pó (D10B-XPD). As medidas em alta temperatura foram feitas acoplando um forno a linhas, e em baixa temperatura (20 K) usando um criostato acoplado. Para a série de amostras $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ preparadas *ex situ*, as medidas foram realizadas no intervalo angular foi de 20 a 80° com passo de 0,01 °/min usando o comprimento de onda utilizado dois de 1,76 Å, afim de reduzir os efeitos de fluorescência do Fe. Já para as medidas *in situ* feitas nos materiais precursores foi utilizado um comprimento de onda de 1,55 Å (7999,64 eV). Essas últimas medidas foram realizadas de duas formas. A primeira consistiu em medidas tomadas em diferentes patamares de temperatura obedecendo a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em intervalos angulares fixos de 15 a 70°. Já a segunda, são medidas de cinética e foram realizadas a cada 1 minuto usando uma taxa de 7°C/min e coletadas num intervalo de 20 a 38°. A identificação das fases cristalinas foi feita comparando o padrão de difração das amostras (dados experimentais) com dados conhecidos da literatura. Para identificação das fases cristalinas foram utilizados os programas X'Pert HighScore Plus da Panalytical e o banco de dados PDF2 da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Para analisar as medidas de difração e extrair as informações da estrutura cristalina das amostras envolvidas neste trabalho foi empregado o método de refinamento Rietveld, implementado no programa livre DBWSTools2.3, como descritos em [25,94].

4.3 Medidas de Absorção de raios X

As medidas de absorção de raios X apresentadas neste trabalho foram realizadas nas linhas de luz de raios X D04B-XAFS1 e D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz

Síncrotron (LNLS), localizada em Campinas-SP. A linha XAFS1 é utilizada para experimentos convencionais de absorção de raios-X, pois possibilita um alcance em energia relativamente grande (acima de 1000 eV pós borda). A linha DXAS apresenta uma geometria de óptica dispersiva e é destinada, especialmente, para experimentos *in situ*. Ela se restringe a um pequeno alcance em energia (aproximadamente 250 eV pós borda), por isso é mais indicada para experimentos na região XANES. A principal vantagem da linha DXAS se deve ao fato de ser possível obter vários espectros de absorção de raios-X em alguns segundos. Isso capacita a linha a ser utilizada em experimentos *in situ* para caracterização de vários materiais, principalmente em estudos que envolvem, eletroquímica, catálise, transições de fases, dicroísmo circular magnético, e também adaptada para estudos em altas pressões.

Para a série de amostras $\text{YCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as medidas foram feitas na borda K do Cr e do Fe (5989 e 7112 eV, respectivamente), no modo de transmissão com um duplo monocromador de Si (111) e em temperatura ambiente na linha D04B-XAFS1. Para estas medidas, os precursores foram diluídos em nitreto de Boro e depois prensados, afim de obter pastilhas homogêneas. Para as amostras $(\text{Y,TR})\text{CrO}_{3+\gamma}$ os espectros XANES foram coletados na borda K do Cr, no modo de transmissão. Para essas amostras foram realizados experimentos *in situ* nas duas linhas citadas. Um forno é acoplado a linha, neste trabalho foram feitas medidas com dois modos de aquecimento: com patamares e aquecimento contínuo. No primeiro, foram feitas medidas na linha XAFS1 *in situ* apenas para os precursor $(\text{Y,Gd})\text{CrO}$. Nestas medidas o precursor é submetido a patamares de aquecimento e ao estabilizar a temperatura é feita a coleta do espectro de absorção. Para este precursor as temperaturas foram definidas embasadas nos dados de DRX *in situ*. Na linha DXAS as medidas foram feitas para todos os precursores $(\text{TR,Y})\text{CrO}$. Neste caso, os precursores foram diluídos em nitreto de Boro e depois prensados, afim de obter pastilhas homogêneas para acomoda-las em um forno tubular acoplado a linha. As medidas foram iniciadas em temperatura ambiente (25 °C) e aquecidas até 800°C sob uma taxa de 10 °C/min em atmosfera ambiente.

4.4 Medidas Termogravimétricas

As técnicas de análise térmica consistem em medir uma propriedade física ou química de uma substância/amostra em função da taxa fixa de aquecimento controlada [95]

. As medidas de termogravimetria (TG) a massa de uma amostra é medida em função da temperatura [96]. Nesta técnica é possível observar processos de desidratação e oxidação. Neste trabalho as medidas de TG foram obtidas com um equipamento TGA de especificação Q50 da TA *Instruments*, sob atmosfera inerte de argônio e variando temperatura de 20 a 800°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Para melhorar a identificação das temperaturas de ocorrência dos processos térmicos são feitas derivadas da curva termogravimétrica (DTG) em relação a temperatura. As medidas de TG foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos da Universidade Federal de Sergipe, campus de Itabaiana.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento utilizado na identificação da morfologia e tamanho de materiais da ordem de micrometros e alguns deles até nanômetros. As imagens do MEV são formadas pela incidência de um feixe de elétrons no material, num ambiente a vácuo. Esse feixe de elétrons de alta energia incide e interage com a superfície da amostra, são emitidos elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons. As radiações produzidas fornecem várias informações características sobre a amostra, como topografia da superfície e composição. Os sinais mais usados são os elétrons secundários e os retroespalhados. Conforme o feixe varre a amostra, esses elétrons sofrem mudanças de acordo com a superfície e composição da amostra. Os elétrons secundários fornecem informações sobre a topografia da superfície da amostra, já os elétrons retroespalhados fornecem informações da variação de composição. As imagens obtidas neste trabalho foram feitas em um equipamento com fonte *Field Emission Gun* (SEM-FEG), do Laboratório CMNnano localizada no campus de São Cristóvão da Universidade Federal de Sergipe.

4.6 Medidas de Magnetização

As medidas magnéticas das amostras deste trabalho utilizaram um magnetômetro do tipo VSM e tipo MPMS (Magnetic Property Measurement System) produzidos pela Quantum Design. No VSM a amostra é anexada na extremidade de uma haste rígida e o

campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal, a direção de vibração. O magnetômetro VSM possui baixa sensibilidade e produz campos de 2×10^4 Oe, sendo que neste trabalho foram realizadas medidas neste último apenas em temperatura ambiente [15]. O magnetômetro MPMS utiliza como sensor um Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID) que possui a capacidade de produzir campos magnéticos de até 7 Tesla e é projetado para estudar propriedades magnéticas de amostras que apresentam momento magnético de até 10^{-5} emu. Este equipamento possui um sistema de controle de temperatura de alto desempenho que permite medidas rápidas e precisas no intervalo de temperatura de 2 até 400 K, podendo atingir 800 K quando equipado com um forno adequado. Neste equipamento a amostra posicionada entre as bobinas de detecção que estão localizadas fora da câmara da amostra e no centro do eletroímã. Quando a amostra atravessa a região das bobinas, seu momento magnético induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Com as bobinas de detecção, os fios que a conectam e a entrada do SQUID formam um ciclo supercondutor fechado, de modo que qualquer variação no fluxo magnético nestas bobinas gera uma mudança na corrente do circuito detector que é proporcional à mudança em fluxo magnético provocado pela amostra [15].

As medidas magnéticas foram realizadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e um magnetômetro do tipo MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) produzidos, respectivamente, pela Lakeshore e Quantum Design, ambos pertencentes ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperatura do Instituto de Física *Gleb Wataghin* Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Também foram realizadas medidas usando magnetômetro do tipo MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, campus de São Cristóvão (UFS) e no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC, e em função do campo magnético com diferentes temperaturas. As medidas de magnetização em função da temperatura conhecidas como *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Na curva ZFC, a amostra é levada a menor temperatura do aparelho, em baixas temperaturas é aplicado um campo magnético constante, a magnetização é medida com o aumento da temperatura. A curva FC a amostra é resfriada com o mesmo campo externo aplicado.

5 Resultados

Este capítulo foi dividido em três seções. Na primeira (5.1) serão apresentados os resultados para a série de amostras YFeO_3 pura e da substituição com Cr. Nesta estudamos a influência da substituição no sítio Fe com a inserção de Cr nas propriedades estruturais e magnéticas. Para isto foram realizadas medidas de difração de raios X convencional e usando fonte Síncrotron de raios X, absorção de raios X na borda K do Cr e do Fe, assim como, medidas magnetização em função da temperatura e do campo. A segunda seção (5.2) mostrará um estudo da cinética de formação de fase do YCrO_4 e transição de fase para o composto YCrO_3 usando medidas *in situ* e *ex situ* de difração e absorção de raios X. Serão apresentados também resultados de magnetização em amostras obtidas em diferentes temperaturas. Na última seção (5.3) serão apresentados os resultados para os compostos $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$, onde TR são os íons terras raras trivalentes Dy, Gd, Nd e Pr. Similar a seção anterior, nesta propomos o estudo da formação e transição de fase zircônia (ABO_4) para perovskitas (ABO_3) nos compostos $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$, assim como, a caracterização magnética através de medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético.

5.1 Resultados para série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

Os compostos perovskitas ABO_3 exibem grande flexibilidade de composição dos sítios A e B. Para o compostos YFeO_3 as propriedades magnéticas são definidas pelo metal de transição, já que o íon Y^{3+} não é magnético. Neste capítulo são apresentados os resultados para o estudo do efeito da substituição do sítio Fe com íon de Cr nas propriedades estruturais e magnéticas do composto YFeO_3 . Os resultados da série de amostra $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) apresentadas nesta seção foram calcinadas com temperatura de 1200 °C durante 48 horas em um forno tipo mufla.

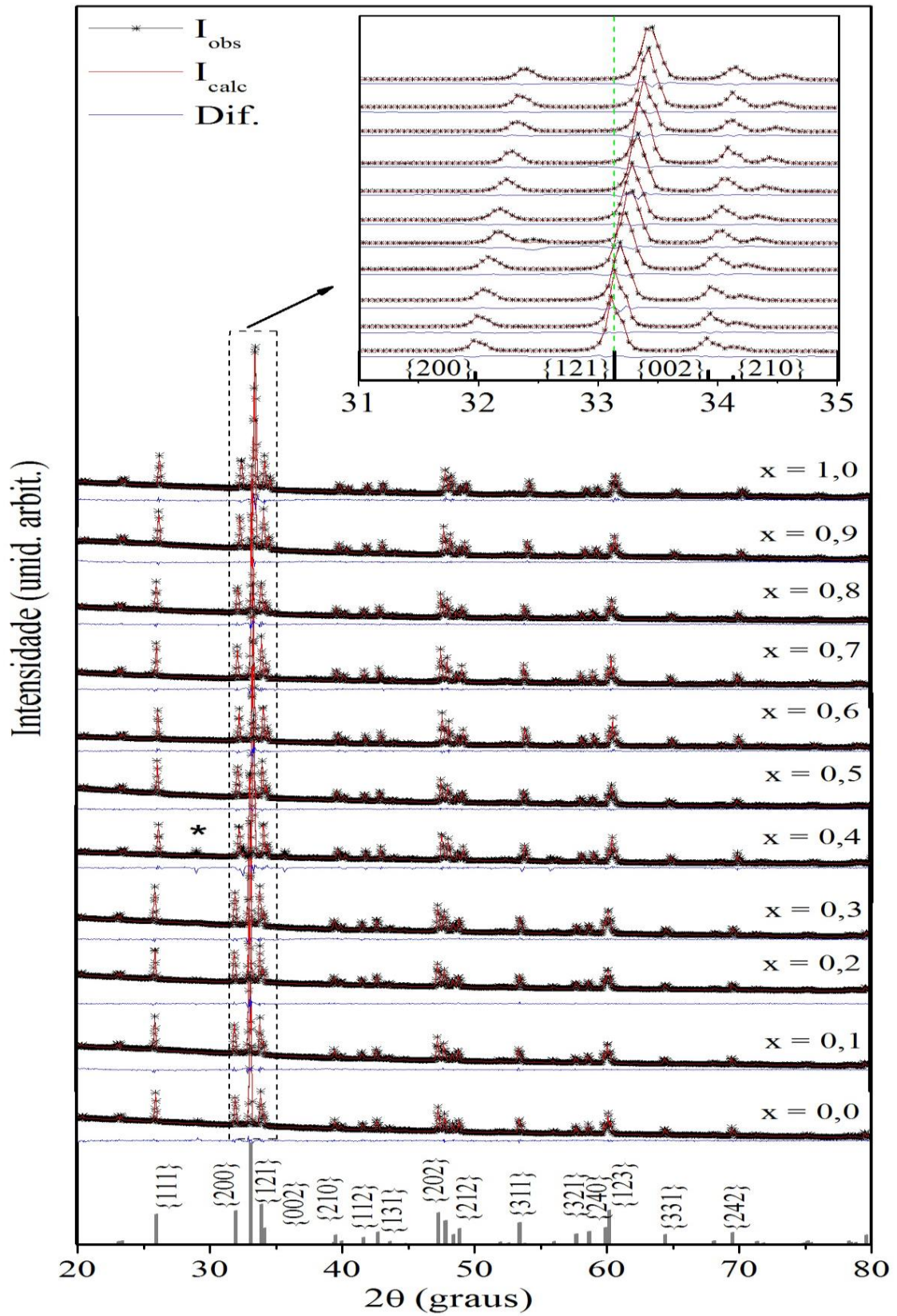


Figura 5.1 Padrões de DRX da série de amostras de $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ calcinadas a 1200 °C por 48h. A ampliação mostra o deslocamento dos picos e separação dos planos (002) e (210) com o aumento da concentração do Cr. As barras verticais referem-se a cif usada do $YFeO_3$ (ICSD 80865).

Os dados de difração de raios X convencional obtidos em temperatura ambiente para a série de amostras $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) aliados ao refinamento Rietveld são mostrados na Figura 5.1. Os resultados do refinamento são mostrados em linha vermelha (I_{calc}) e a diferença entre os valores experimentais obtidos (I_{obs}) e simulados são mostrados em linha azul (Dif.). As barras verticais indicam o padrão ICSD número 80865 para a fase YFeO_3 [97]. Os resultados mostram que o método de síntese utilizado foi eficiente na obtenção das amostras e que existe uma solubilidade sólida entre os compostos YFeO_3 e YCrO_3 , ou seja, o Cr consegue ser inserido no sítio do Fe sem a formação de fases indesejadas dos óxidos dos metais de transição. Todas as amostras foram identificadas com estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$. Para amostra com $x = 0,4$ ocorreu a formação de fase secundária com estrutura de Y_2O_3 (inferior a 5%, quantificados pelo refinamento), devido a erros estequiométricos na preparação da solução. A presença de picos estreitos indicam que as amostras apresentam tamanhos de cristalitos grandes, podendo ser consideradas como um material do ponto de vista magnético na forma massiva (*bulk*). O método de refinamento aplicado gerou bons ajustes como mostra a Tabela 5.1, onde os valores do fator de confiança (S_{Gof}) variaram de 1,28 a 3,26. Os resultados também indicam uma redução de 2,8% no valor do volume da célula unitária o qual é considerável do ponto de vista da estrutura cristalina.

No detalhe da Figura 5.1 observa-se um nítido deslocamento dos picos de difração de raios X para alto ângulo, evidenciado pela linha tracejada na região de 32° , que aumenta com a inserção do Cr, este comportamento está diretamente relacionado variação dos parâmetros de rede da matriz do YFeO_3 . Este fato ocorre devido a diferença de raio iônico do Cr^{3+} e Fe^{3+} (0,615 e 0,645 Å, respectivamente) numa coordenação octaédrica [59].

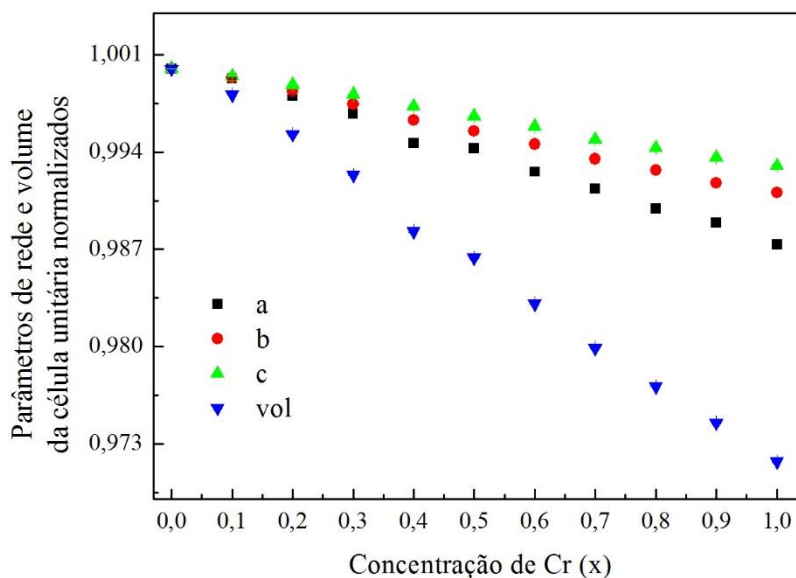


Figura 5.2 Variação dos parâmetros de redes a, b, c e do volume (Vol.) normalizados aos valores dos parâmetros de rede do YFeO_3 , para série de amostras $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ em função da concentração de Cr.

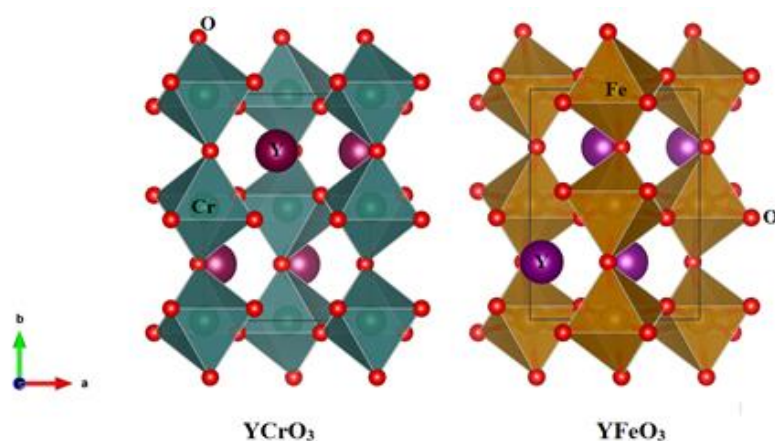


Figura 5.3 Ilustração estrutura cristalina para as amostras com concentração $x = 1$ (YCrO_3) e $x = 0$ (YFeO_3) obtidas pelo programa VESTA usando os dados do refinamento.

Embora o deslocamento da posição dos picos de difração esteja relacionado as variações nos parâmetros de rede da célula unitária, é conveniente citar a variação dos parâmetros de rede em função da concentração do dopante. Desta forma, a variação dos parâmetros da célula unitária como função da concentração de Cr para o conjunto de amostras de $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ é ilustrado na Figura 5.2. Nesses resultados, nota-se que para as amostras $x = 1$ e $x = 0,5$, os valores dos parâmetros de rede são consistentes com os parâmetros de rede na forma *bulk*, reportado na literatura [59,81].

Tabela 5.1 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (**Vol.**) para série de $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ obtidos do refinamento dos dados de DRX medidos a temperatura ambiente.

X	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å³)	S_{Gof}
0	5,5914 (1)	7,6037 (2)	5,2814 (1)	224,546 (1)	1,28
0,1	5,5875 (1)	7,5987 (2)	5,2787 (1)	224,125 (1)	1,87
0,2	5,5805 (1)	7,5915 (2)	5,2753 (1)	223,489 (1)	1,51
0,3	5,5731 (1)	7,5843 (2)	5,2717 (1)	222,829 (1)	1,49
0,4	5,5613 (2)	7,5757 (3)	5,2672 (2)	221,917 (2)	3,26
0,5	5,5592 (1)	7,5695 (2)	5,2634 (1)	221,491 (1)	1,53
0,6	5,5616 (2)	7,5751 (3)	5,2665 (1)	221,881 (1)	2,14
0,7	5,5431 (1)	7,5544 (1)	5,2545 (1)	220,033 (1)	1,76
0,8	5,5351 (1)	7,5482 (2)	5,2514 (1)	219,408 (1)	1,93
0,9	5,5293 (2)	7,5412 (3)	5,2477 (2)	218,822 (1)	1,78
1	5,5206 (2)	7,5359 (3)	5,2446 (2)	218,194 (1)	1,79

Como já comentado, na ampliação da faixa de 31-35° da Figura 5.1 observamos claramente a separação dos picos com o aumento da concentração do Cr. A fim de analisar melhor esta região do padrão de difração e investigar uma possível transição estrutural em função da temperatura, foram feitas medidas na linha de difração de pó (D10B-XPd) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) para algumas amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Nessas medidas um criostato de circuito fechado de He foi acoplado e, as medidas foram realizadas em 20 e 300 K usando um comprimento de onda de 1,76 Å.

A Figura 5.4 mostra os dados de difração de raios X em alta resolução para as família de planos {002} e {210} coletados em 300 e 20 K para as amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.6, 0.9, 1$). A partir destas medidas não foi possível observar uma transição estrutural em função da temperatura nas amostras. No entanto, é observado nitidamente um aumento no espaçamento entre as duas reflexões apresentadas com o aumento da quantidade de Cr. Esses resultados confirmam que esse deslocamento estar relacionado a alterações nos parâmetros de rede. Os resultados também indicam que o Cr está entra na matriz, sem modificar a estrutura.

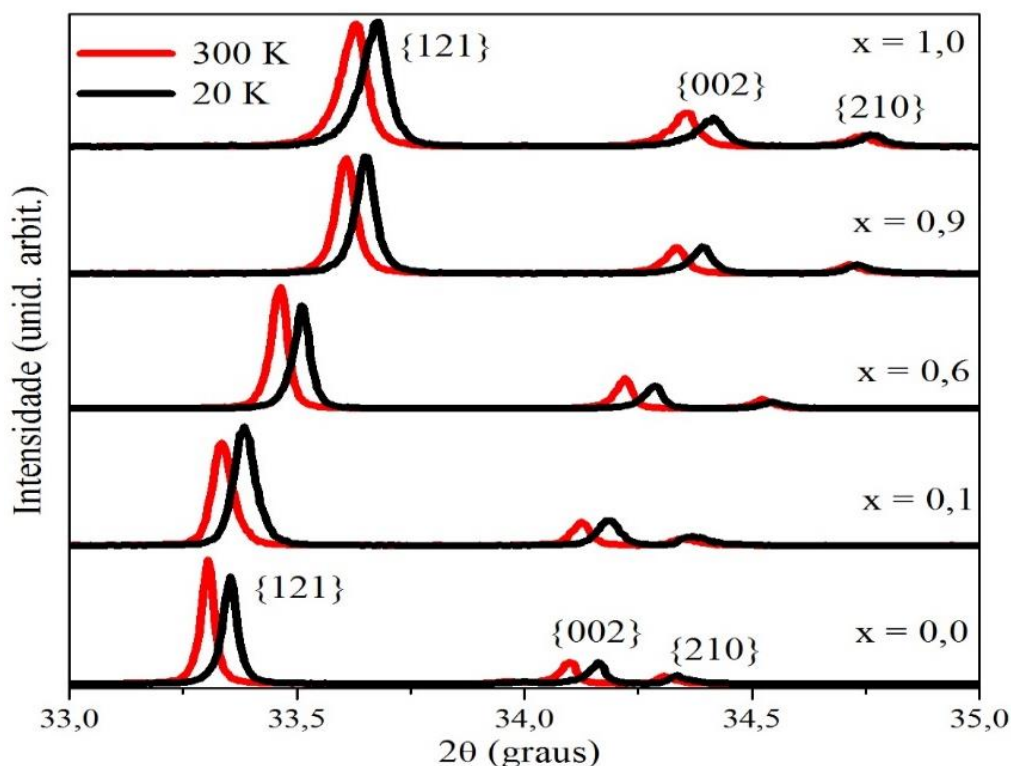


Figura 5.4 Padrões de DRX no modo de alta resolução para amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

Na Tabela 5.2, são mostrados os valores dos parâmetros de rede e volume obtidos do refinamento dos dados de difração de raios X em alta resolução. De forma similar ao já apresentado na Figura 5.1, também foi observado um decréscimo nos parâmetros com o aumento da concentração de Cr na estrutura. O deslocamento dos picos para alto ângulo com a redução da temperatura, ocorre devido a célula unitária se contrair com a redução da temperatura, de modo que reduz os parâmetro de rede afetando diretamente a posição dos picos de difração.

Tabela 5.2 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (**Vol.**) da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ extraídos do refinamento dos dados de DRX utilizando radiação sincrotron, com diferentes temperatura de medida.

X	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
0	300	5,5616 (3)	7,5608 (4)	5,2513 (3)	220,821 (2)	1,30
0	20	5,5575 (3)	7,5486 (5)	5,2421 (3)	219,920 (2)	1,33
0,1	300	5,5562 (4)	7,5553 (6)	5,2487 (4)	220,337 (3)	1,14
0,1	20	5,5521 (4)	7,5424 (6)	5,2391 (4)	219,400 (3)	1,16
0,6	300	5,5301 (5)	7,5315 (7)	5,2364 (4)	218,097 (4)	1,84
0,6	20	5,5266 (5)	7,5183 (8)	5,2262 (5)	217,158 (4)	1,71
0,9	300	5,4971 (3)	7,4981 (5)	5,2177 (3)	215,069 (3)	1,26
0,9	20	5,4944 (3)	7,4855 (5)	5,2084 (3)	214,215 (3)	1,22
1	300	5,4923 (5)	7,4932 (8)	5,2136 (5)	214,570 (4)	1,31
1	20	5,4889 (5)	7,4809 (8)	5,2046 (5)	213,716 (4)	1,31

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas afim de observar o aspecto morfológico de duas amostras da mesma série. A Figura 5.5 mostra as imagens para as amostras $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ com 10 e 90% de Cr. As imagens sugerem a formação de grãos da ordem de micrometro e aglomerados com forma não bem definida, típico de materiais quando submetidos a altas temperaturas. Apesar de serem observados eventuais grãos abaixo de 1 μm , tamanhos dessa ordem são considerados massivos do ponto vista magnético, uma vez que nenhuma alteração em suas propriedades são observadas quando comparados com os mesmos materiais com tamanhos superiores aos apresentados.

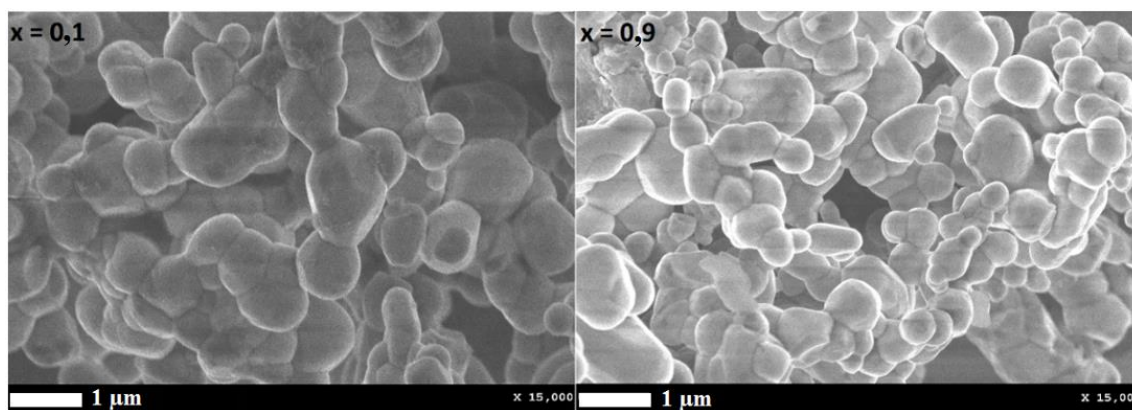


Figura 5.5 Imagens MEV para as amostras $\text{YFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{YFe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_3$ calcinadas a 1200°C por 48h.

Medidas de absorção de raios X próxima estrutura da borda (XANES) na borda K dos metais de transição foram realizadas a fim de obter informações qualitativas sobre a estrutura local dos íons de Fe e Cr na estrutura dos compostos $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. As medidas foram coletadas poucas dezenas de eV antes da borda e algumas centenas acima na borda K do Cr (5989 eV) e do Fe (7112 eV). As análises dos espectros de absorção foram realizadas com o auxílio do pacote IFEFFIT [98].

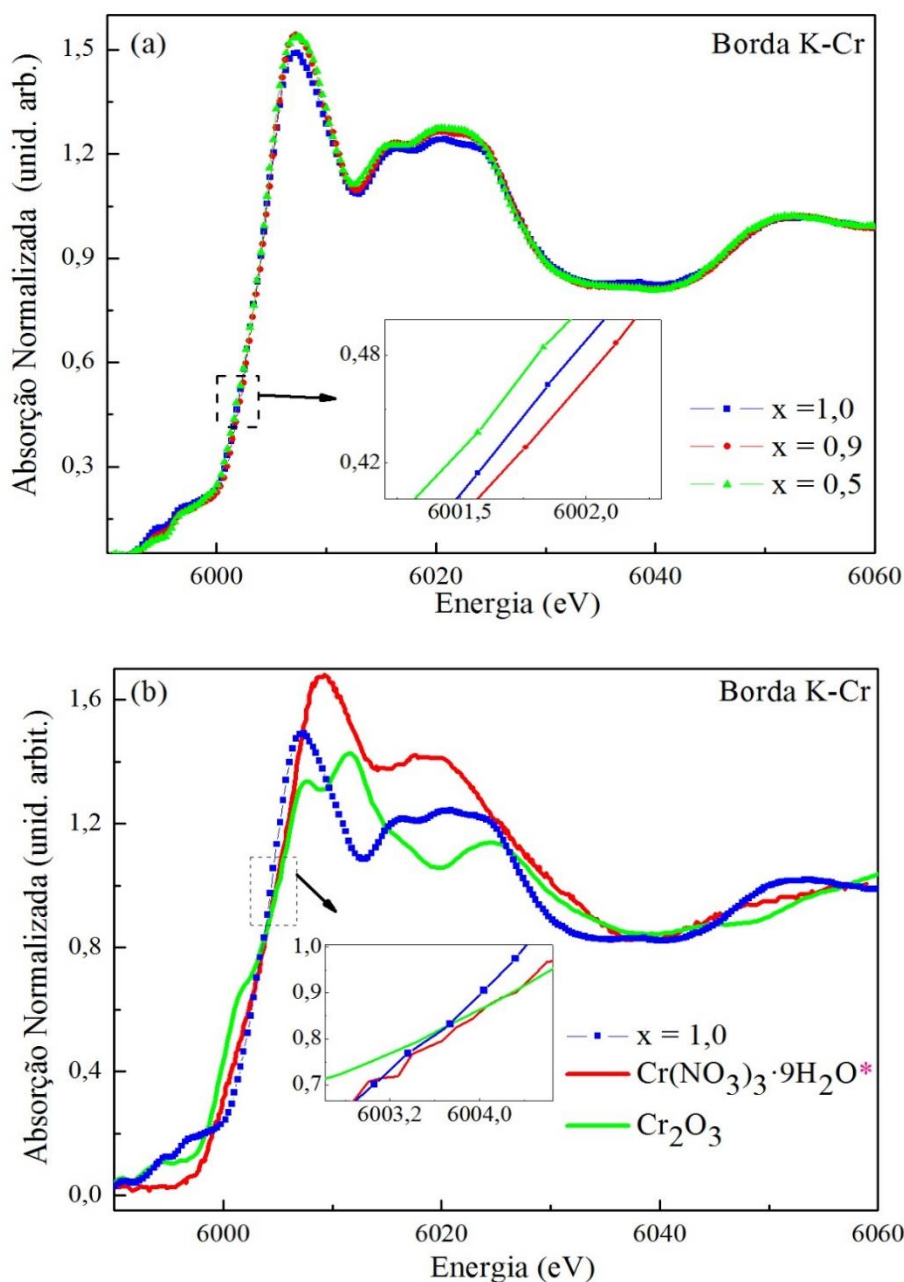


Figura 5.6 (a) Espectros de absorção XANES experimental na borda K do Cr nas amostras de $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ sintetizadas a 1200 °C por 48 h. (b) Espectros das amostras padrão na borda K do Cr. * Dados extraídos da ref. [99].

A Figura 5.6 (a) ilustra os espectros XANES normalizados coletados na borda K do Cr para as amostras de $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ com diferentes concentrações de Cr. Os resultados mostram que os átomos de Cr não estão em um único estado de oxidação 3+ para todas as amostras. Como pode ser visualizado, os espectros XANES das amostras diferem significativamente dos espectros XANES das amostras padrões de Cr_2O_3 e $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.6 (b)); vê amostra com $x = 1,0$ como referência. Além disso, é observado que os

espectros XANES das amostras se deslocam suavemente para região de baixas energias com o aumento da concentração do Cr indicando uma redução no estado de oxidação do átomo absorvedor. Nesses resultados é possível afirmar a existência de Cr^{2+} , similarmente ao que acontece em estruturas *spinel* ACr_2O_4 [100].

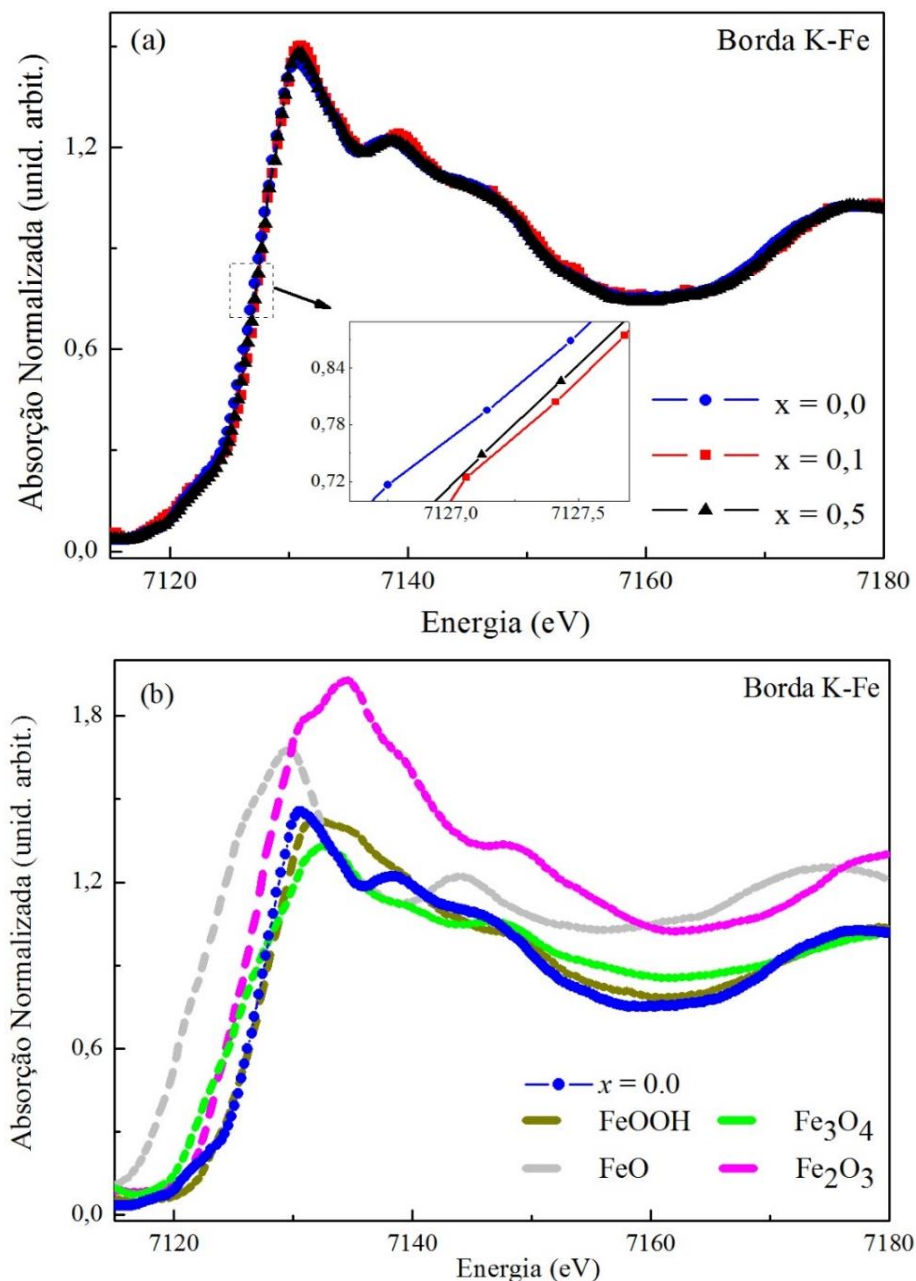


Figura 5.7 (a) Espectros de absorção XANES, experimental na borda K do Fe nas amostras de $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ sintetizadas a 1200 °C por 48 h. (b) Espectros das amostras padrão na borda K do Fe

Os espectros XANES obtidos na borda K do Fe para amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ juntamente com resultados XANES de amostras padrões com Fe em sua composição são

apresentados na Figura 5.7. Nesses resultados também foi observado que Fe não apresenta único estado de oxidação, assim como as medidas feitas na borda do Cr. Numa análise comparativa entre os espectros das amostras do trabalho e dos padrões mostram que as amostras apresentam diferentes estados de oxidação do ferro, neste caso Fe^{3+} e Fe^{2+} , assim como, uma coordenação não similar aos dos padrões.

Medidas de magnetização foram realizadas a fim de verificar a influência da substituição dos íons de Fe por Cr na estrutura do YFeO_3 nas propriedades magnéticas. Para isso, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura (M vs T), no modo ZFC-FC, e medidas de magnetização em função do campo magnético externo (M vs H) em 5 e 300 K. Para essas medidas, foi usado um magnetômetro com detecção SQUID. Para medidas de M vs T foi aplicado um campo magnético externo (H) igual a 1 kOe. A Figura 5.8 mostra a variação da susceptibilidade ($\chi = \frac{M}{H}$) com a temperatura para algumas amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 1, 0,9, 0,7$ e $0,5$). No detalhe da Figura 5.8 é mostrada uma ampliação na região acima da temperatura de transição magnética. Os resultados indicam um ordenamento antiferromagnético predominante para todas as amostras. Isto foi confirmado calculando o valor da constante Weiss (θ_w), no intervalo paramagnético; acima da temperatura de transição magnética ($T > T_N$).

Na Figura 5.9 são mostrados os ajustes realizados no inverso da susceptibilidade na região de alta temperatura. Os valores determinados de θ_w para as amostras YCrO_3 , $\text{YFe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_3$ e $\text{YFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$ foram em torno de -585, -326 e -427 K, respectivamente, já os valores da T_N são 138, 140 e 171 K, respectivamente. Os valores do momento efetivo experimental μ_{exp} (μ_B) para as amostras YCrO_3 , $\text{YFe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_3$ e $\text{YFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$ foi de 5,47, 4,01 e 5,06. Já os valores dos momento efetivo teórico μ_{the} (μ_B) esperado para essas amostras foram 3,87, 4,12 e 4,58, respectivamente. A amostra YCrO_3 ($x=1$) apresentou uma temperatura de Néel (T_N) em bom acordo com a reportada na literatura [45,101].

O deslocamento da temperatura de transição para alta temperatura observado com o aumento do conteúdo de Fe, é esperado, já que a matriz de YFeO_3 na forma massiva apresenta um ordenamento antiferromagnético abaixo com $T_N = 640$ K [48,102]. Importante notar que para a amostra com $x = 0,5$ o fenômeno da magnetização reversa foi observado na curva FC com temperatura de reversão (T_R) em aproximadamente 189 K. Tais características dão um comportamento anômalo nas curvas de ZFC-FC, isto é, (i) a baixa temperatura o valor da susceptibilidade da curva ZFC são mais altos do que na curva

FC e (ii) há um incomum interseção das curvas ZFC-FC que ocorre em torno de 215 K. Esse comportamento incomum nas medidas de magnetização em função da temperatura tem sido reportado na literatura [80,81,103].

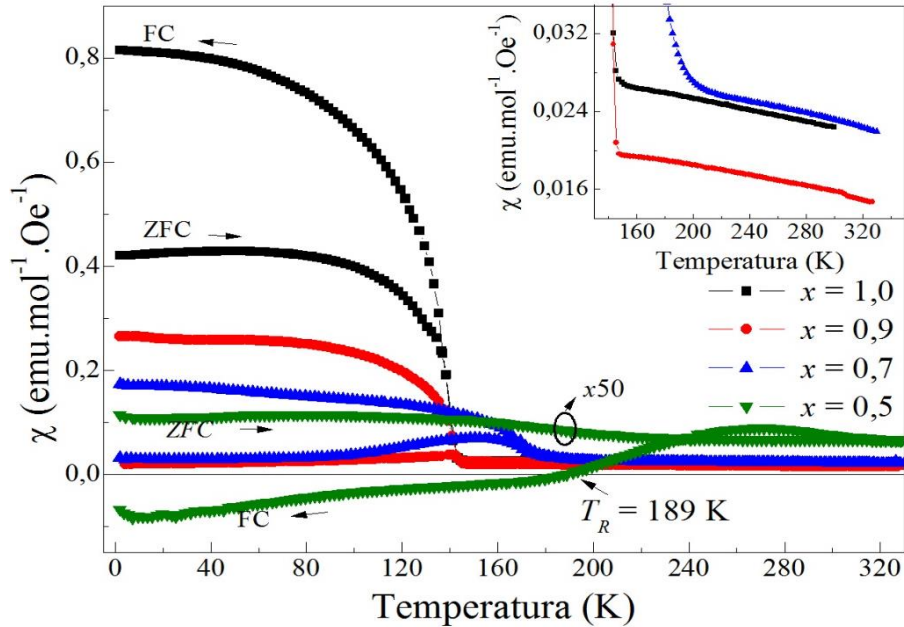


Figura 5.8 Dependência da susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura para as amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 1, 0,9, 0,7$ e $0,5$) obtidas sob ação de um campo externo aplicado de 1 kOe. O *inset* mostra a susceptibilidade magnética em função da temperatura com ampliação na região da transição magnética.

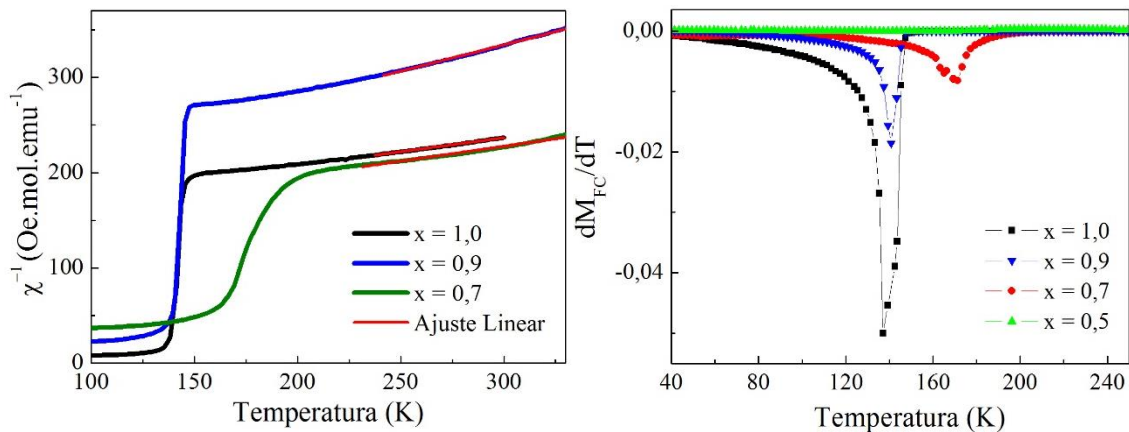


Figura 5.9 Inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) e derivada da magnetização (dM/dT) da curva FC para as amostras da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 1, 0,9$ e $0,7$) obtidas sob ação de um campo externo aplicado de 1 kOe.

É conhecido na literatura que pequenas concentrações de impurezas de Fe^{3+} dentro da matriz do YCrO_3 contribuem para um ferromagnetismo fraco. O trabalho teórico de A. M. Kadomtseva e colaboradores [58] sugere que o acoplamento antiferromagnético do tipo

canting com uma componente ferromagnética fraca, pode gerar uma magnetização reversa nos sistemas $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. O mecanismo microscópico que induz a uma reorientação de spin em ortoferritas a qual dão origem ao fenômeno da magnetização reversa é atribuído a interação *exchange* antissimétrica, interação dipolo magnética e anisotropia cristalográfica *single-ion* [80–82]. Já o trabalho de N. Dasari et al, a reversão da magnetização foi simulada baseada no modelo que compreende as interações de supertroca isotrópico e a interação Dzyaloshinskii-Moriya (DM). Este modelo explica o comportamento de magnetização incluindo a reversão da magnetização, que segundo os autores resulta da interação DM e de supertroca, tais como, Fe-O-Fe, Cr-O-Cr e Fe-O-Cr [80].

No entanto, as análises das curvas de susceptibilidade magnética na região acima da temperatura de transição magnética mostram um desvio da lei de Curie-Weiss ($\chi = \chi_0 + C/T$, onde C é a constante de Curie). O fato da existência íons de Fe^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} nestas amostras, observados através dos resultados de XANES dão origem a forte interação magnética que permanecem acima de T_N e uma vez que a interação anisotropia antissimétrica depende das interações magnéticas entre íons na amostra, que são $\text{Fe}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$, e nesse caso a temperatura onde ocorre a reversão da magnetização pode ser afetada.

Para entender o comportamento de magnetização reversa nesse sistema, foram realizadas medidas no modos ZFC-FC com campo aplicado de 0,5, 1, 3 e 5 kOe, os quais são mostrados na Figura 5.10. Nesses resultados, foi observado que um caminho similar em baixas temperaturas, a magnetização na curva ZFC é maior do que na FC, independente do campo aplicado. Por outro lado, enquanto a temperatura de cruzamento é sempre constante (em torno de 240 K), a temperatura de reversão da magnetização para $H = 0,5$ kOe aumenta para 211 K quando comparada com a medida realizada com campo de 1 kOe. O aumento do campo magnético aplicado gera o desaparecimento do fenômeno da magnetização reversa, indicando que o campo magnético deve ter um importante papel na interação Dzyaloshinsky-Moriya.

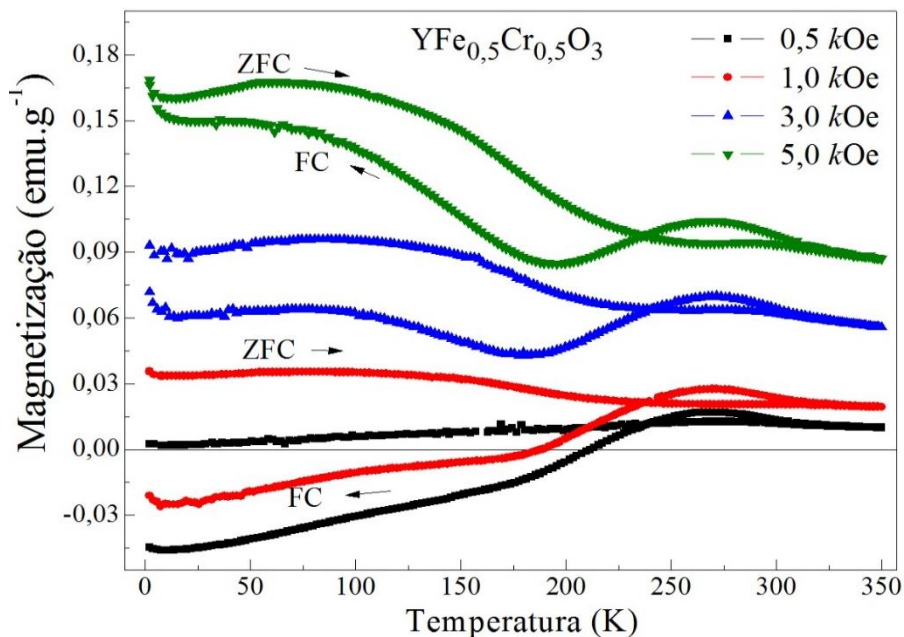


Figura 5.10 Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC com diferentes campos aplicados para amostra $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$.

Na Figura 5.11 (a) são apresentadas as medidas de magnetização em função do campo aplicado realizadas nas amostras $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ realizadas em 5 K. Para medida realizada a 5 K, os resultados apresentam um laço de histerese com alto campo coercivo, que diminui com o aumento da concentração do Fe. Na literatura é relatado que a presença de uma curva de histerese abaixo de T_N na amostra YCrO_3 . A origem da histerese é explicada devido o alinhamento imperfeito entre os momentos magnéticos antiparalelos de íons Cr^{3+} de duas ou mais sub redes [104]. O ordenamento ferromagnético nessas amostras é fraco e é observado apenas quando o campo baixo. Para região de mais alto campo magnético ocorre comportamento linear devido o estado antiferromagnético predominante.

A Figura 5.11 (b) apresenta as medidas de magnetização em função do campo obtidas a 300 K para conjunto de amostra da série $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Como foi observado nas medidas ZFC-FC (Figura 5.8) em temperatura ambiente, todas as amostras estão no estado paramagnético. No entanto, o *inset* da Figura 5.11 (b) mostra a curva de M vs H para amostra $x = 0,7$ após extrair o contribuição linear da região de alto campo. Esse efeito de saturação (em torno de uma ordem de magnitude) que é visto no *inset* da Figura 5.11 (b), pode ser interpretado em termos do curto alcance das interações magnéticas entre Fe^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} e Cr^{2+} . Tal comportamento está de acordo com o comportamento observado nas

curvas de ZFC-FC na região de alta temperatura, a qual é possível observar através do desvio da lei de Curie-Weiss

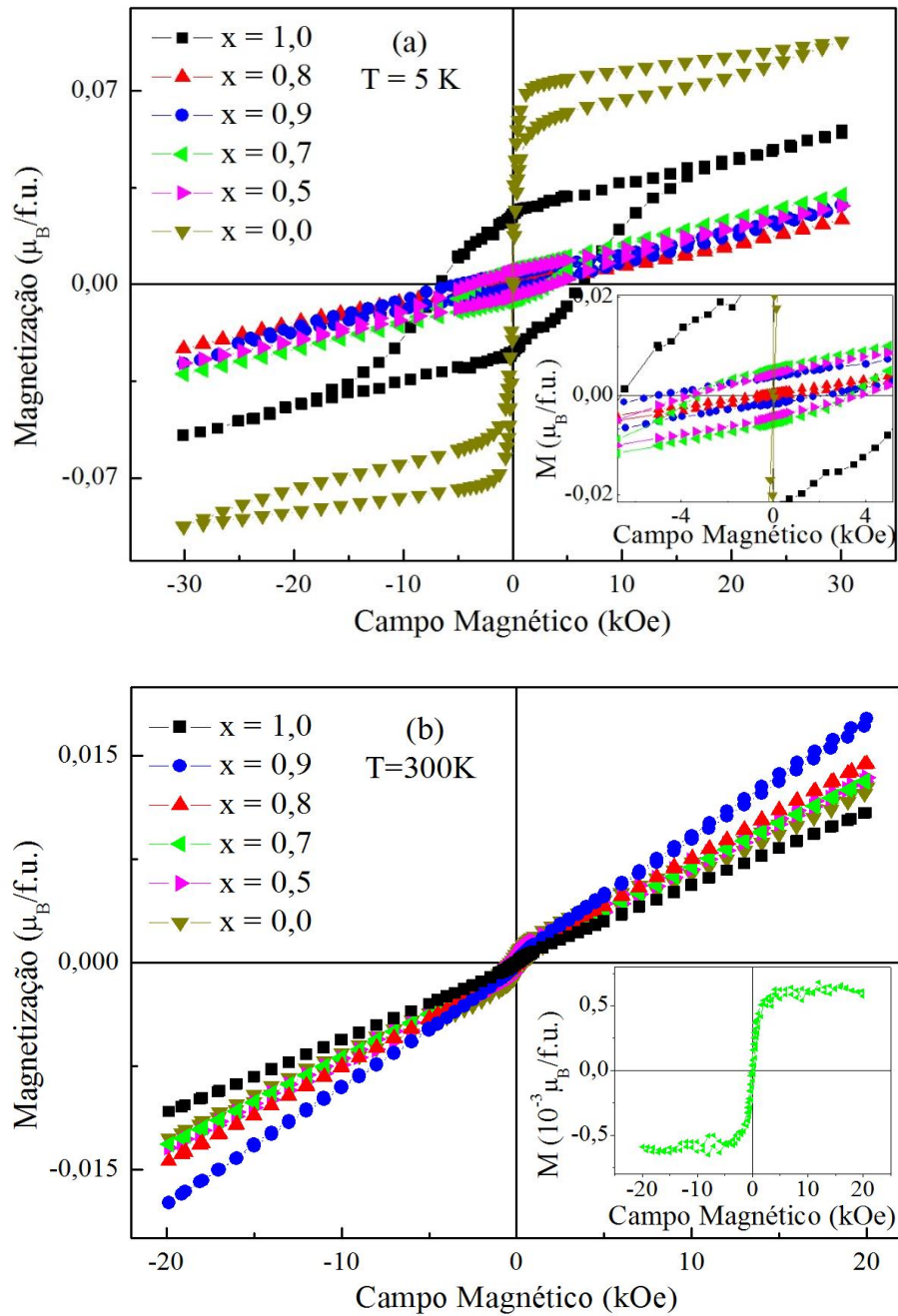


Figura 5.11 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) realizadas em (a) 300 K e (b) 5 K na série de amostras $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. O detalhe da figura (a) mostra ampliação da região em baixo campo e o detalhe da Figura (b) mostra a medida de M vs H para $x = 0,7$ depois de remover a contribuição linear da magnetização total.

5.2 Resultados para os compostos $\text{YCrO}_{3+\gamma}$

Nesta seção serão apresentados os resultados *in situ* obtidos a partir do estudo da cinética da formação da fase YCrO_4 e da sua transição para o YCrO_3 usando as técnicas de difração e absorção de raios X (XAS). Além disso, serão apresentados medidas de calor específico e de magnetização em função da temperatura e do campo para as amostras $\text{YCrO}_{3+\gamma}$. Inicialmente foram realizadas medidas de análise termogravimétrica (TG) para o material precursor dos compostos YCrO_4 e YCrO_3 obtido via síntese de coprecipitação. O primeiro tipo de análise permite quantificar a perda de massa envolvida durante o aquecimento da mesma. A Figura 5.12 apresenta a curva de TG e sua derivada (DTG) obtida a partir do precursor YCrO .

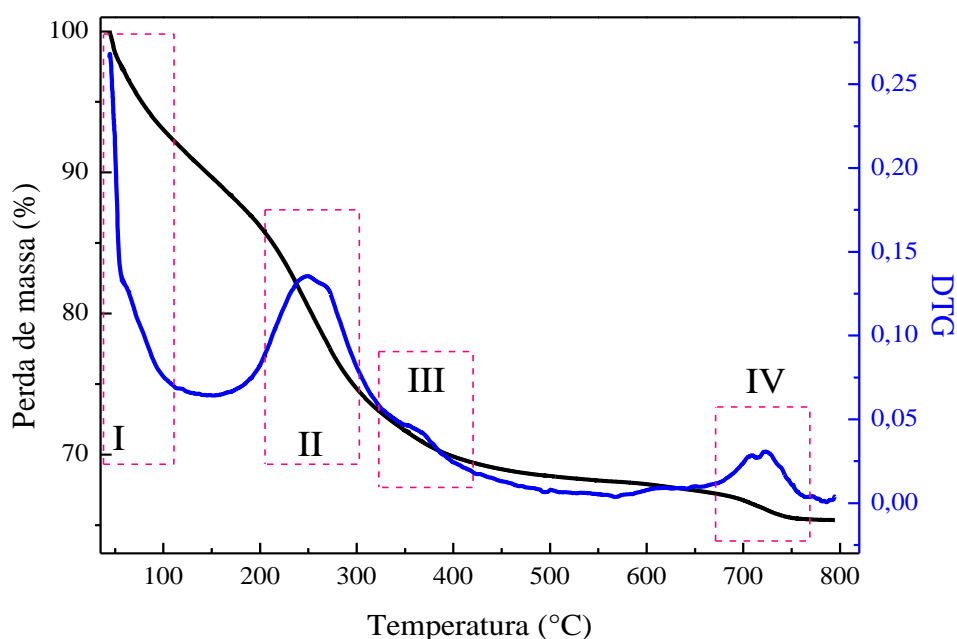


Figura 5.12 Curvas TG e DTG para precursor YCrO com taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$.

Nós temos observado uma redução da massa inicial até 120°C (região I) a qual está associada a perda de água. Na região II, ocorre a perda acentuada de massa que tem sido relacionado a perda de compostos gasosos [105]. Nas regiões III e IV da figura, são observadas pequenas perdas na curva de TG, as quais são evidenciadas na curva DTG. Em aproximadamente 350 e 700°C , estão associada ao processo de formação das fases YCrO_4 e YCrO_3 , respectivamente. O processo de transição da fase YCrO_4 para YCrO_3 inicia-se

em aproximadamente 600°C, finalizando todo o processo em de redução em aproximadamente 730°C. Esses resultado estão em bom acordo com os resultados de DRX e XAS que serão apresentados posteriormente.

Medidas de difração de raios X *in situ* foram realizadas em diferentes temperaturas usando o material precursor YCrO. Na Figura 5.13 são apresentados os resultados da cinética obtidos a partir do aquecimento do precursor. Os dados de difração de raios X aliados ao refinamento Rietveld mostram a formação da fase YCrO₄ a 425 °C com uma estrutura tetragonal e grupo espacial *I41/amdZ*. No entanto, um pico alargado próximo a $2\theta = 30^\circ$ é observado. Este máximo pode estar associado a grande desordem cristalina ainda presente no composto que desaparece a partir de 500 °C quando todo o composto cristaliza. O aumento gradual da temperatura induz uma transição de fase de YCrO₄ para fase YCrO₃ com estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*. Para a medida realizada a 625 °C foi observado a coexistência das duas fases. Para esta medida foi estimado, usando refinamento Rietveld, 75% da fase YCrO₄ e 25% da fase YCrO₃. Os valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para amostras YCrO_{3+γ} em função da temperatura são mostrados na Tabela 5.3. Os valores dos parâmetros de rede e volume aumentam com o aquecimento até 600 °C. No entanto, em 625 °C foi observado uma queda nos parâmetros de rede, a qual está associada a competição entre as duas fases existentes, uma vez que os parâmetros de rede da fase YCrO₄ possui valores menores do que os da fase de YCrO₃. A Figura 5.14 ilustra as duas estruturas cristalinas, (a) ortorrômbica para o YCrO₃ e (b) tetragonal para fase YCrO₄. Essas imagens foram criadas a partir dos dados extraídos do refinamento das medidas realizadas em 500 e 700°C usando o programa Vesta [106].

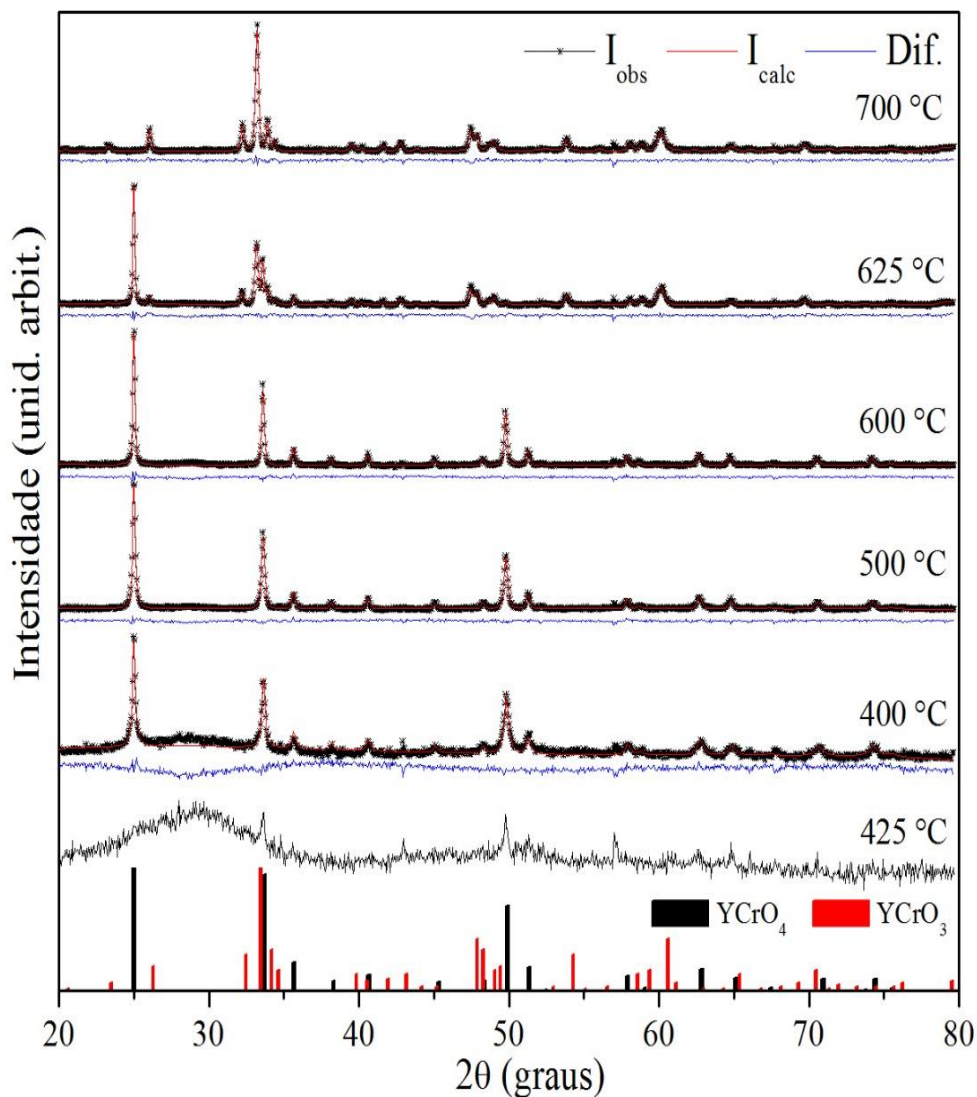


Figura 5.13 Padrões de DRX, experimentais e calculados, usando difratômetro convencional para precursor YCrO obtidos em diferentes temperaturas. As barras verticais correspondem as cifs usadas: YCrO_4 (ISCD 007567) e YCrO_3 (ISCD 109352).

Tabela 5.3 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) para as amostras $\text{YCrO}_{3+\gamma}$ obtidas via refinamento Rietveld dos dados de DRX *in situ* obtidos a partir de um difratômetro convencional.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
450	7,1184 (2)		6,2808 (1)	318,268 (1)	1,67
500	7,1248 (2)		6,2918 (2)	319,398 (2)	1,26
600	7,1274 (3)		6,2968 (3)	319,876 (3)	1,40
625		7,1091 (1)	6,2884 (2)	317,820 (2)	1,36
625	5,2854 (2)	5,5495 (2)	7,5973 (1)	222,845 (2)	1,36
700	5,2903 (1)	5,5533 (2)	7,6024 (2)	223,351 (2)	1,36

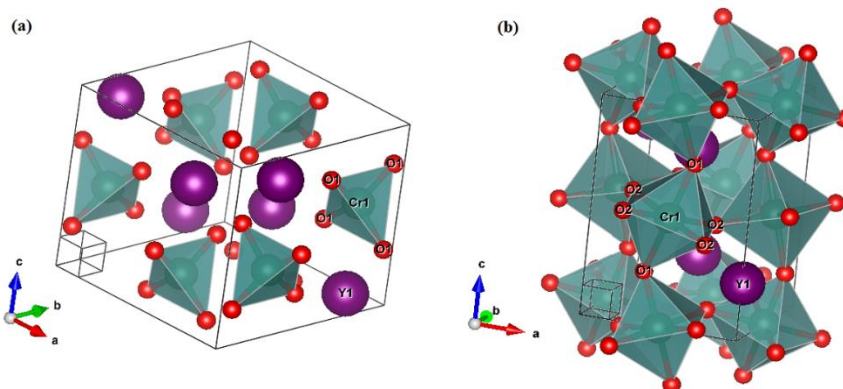


Figura 5.14 Ilustração da estrutura cristalina das fases (a) tetragonal YCrO_4 e (b) ortorrômbica YCrO_3 .

Medidas de difração de raios X *in situ* no modo de alta resolução foram realizadas na linha de difração de pó (D10B-XPD) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), os quais estão apresentados na Figura 5.15 e Figura 5.16. Essas medidas foram realizadas usando energia 7999,64 eV ($\lambda = 1,55\text{\AA}$), seguindo dois procedimentos: XPD_n e XPD_k . No primeiro deles (XPD_n), o precursor YCrO foi submetido ao aquecimento com patamares de temperatura, o qual permanece até que a temperatura seja estabilizada, e em seguida é feita a coleta do padrão de DRX. Neste caso as medidas foram coletadas no intervalo angular de 15 a 70° num passo de 0,005°, o tempo de coleta para cada padrão é de cerca de 25 minutos. Já para o segundo caso (XPD_k), o mesmo precursor é aquecido no modo contínuo de 25 a 700 °C numa taxa 7 °C.min⁻¹, e a coleta dos padrões é feita simultaneamente ao aquecimento usando um detector linear. Neste caso as medidas foram coletadas no intervalo angular de 22 a 38° e tempo da coleta de todo o padrão de 3 minutos. Este modo de medida é também chamado de cinética de DRX, e com essas medidas é possível obter uma informação mais precisa da temperatura de formação e transição de fase das amostras $\text{YCrO}_{3+\gamma}$.

As medidas realizadas usando as mesmas condições do primeiro procedimento mostram que a formação da fase YCrO_4 teve início a 300°C e a transição para a fase YCrO_3 iniciou a partir de 600 °C. Nos dados de DRX convencional ocorreu a transição de fase $\text{O4} \rightarrow \text{O3}$, porém em temperatura mais alta. Isso ocorre devido ao gradiente de temperatura dos fornos utilizados. Na Figura 5.15 o símbolo * indica a presença de fases espúrias de Y_2O_3 , isso devido a erros estequiométricos no momento da preparação nesse precursor, já que nos outros precursores preparados para este mesmo material isso não ocorreu.

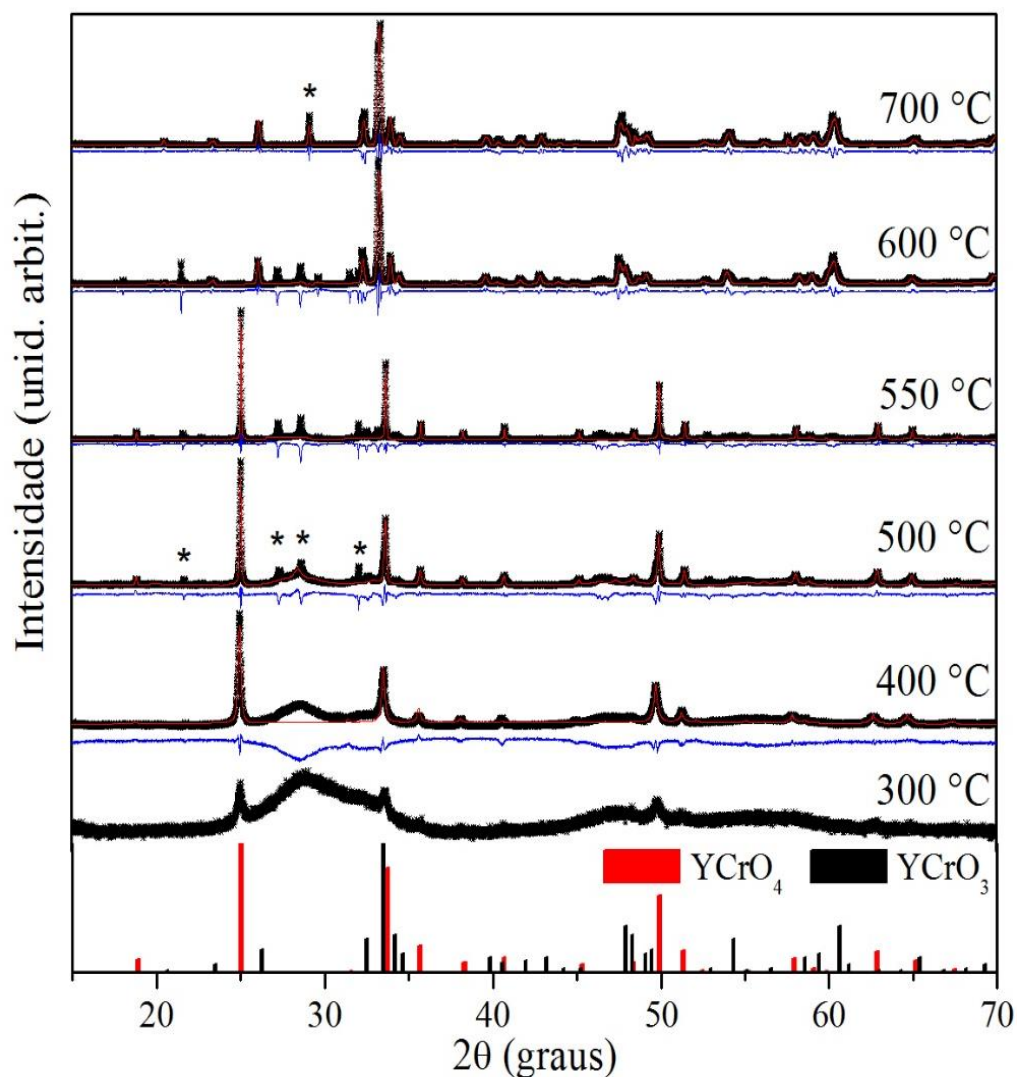


Figura 5.15 Padrões de DRX para precursor YCrO medidas *in situ* em diferentes temperaturas na linha XPD. As barras verticais corresponde as cifs usadas: YCrO_4 (ISCD 007567) e YCrO_3 (ISCD 109352).

Tabela 5.4 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) para as amostras $\text{YCrO}_{3+\gamma}$ obtidas via refinamento Rietveld dos dados de DRX convencional *in situ* obtidos na linha XPD.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
400		7,1179 (6)	6,2973 (4)	319,05 (5)	1,76
500		7,0936 (2)	6,2676 (2)	315,38 (2)	1,11
550		7,0893 (1)	6,2655 (1)	314,90 (1)	1,78
600	5,2854 (2)	5,5495 (2)	7,5973 (1)	221,03 (2)	1,38
700	5,2724 (2)	5,5238 (2)	7,5727 (2)	220,55 (1)	1,10

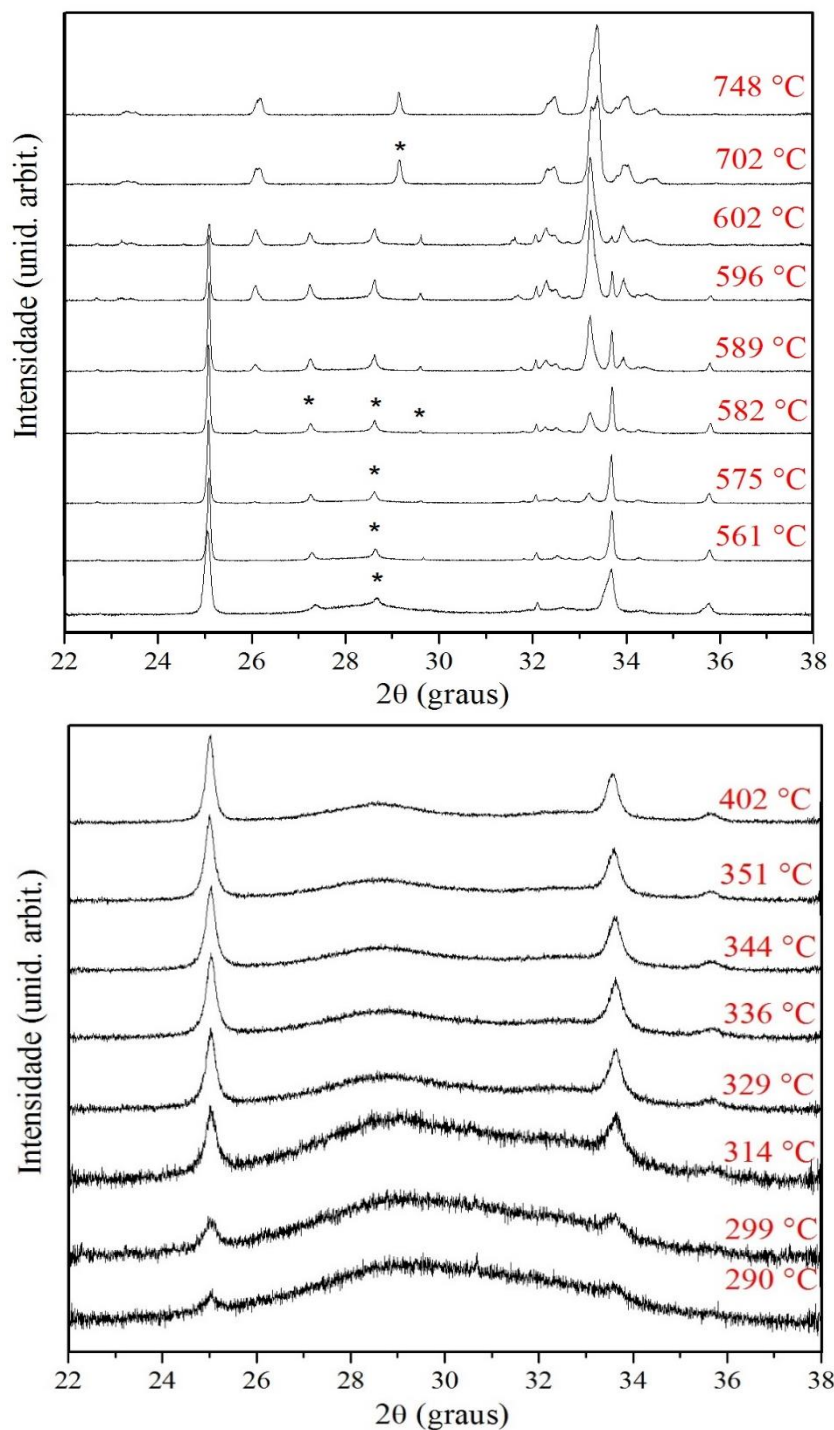


Figura 5.16 Cinética de formação de fase na linha XPD para precursor YCrO com taxa de 7°C/mim. Os * indicam a presença de picos referentes a fase de Y₂O₃.

Já para o segundo procedimento, as medidas de DRX, Figura 5.16, mostram que assim como, no resultado apresentados na Figura 5.13 a formação da fase YCrO₄ ocorre em torno de 300 °C. No entanto, esses resultados mostram que é possível observar com maior precisão que o surgimento da fase YCrO₃, o qual inicia-se em cerca de 575 °C, mas que

somente em 700°C a fase YCrO_3 é obtida na fase única. Nestes resultados, também são observado picos de fase espúria de Y_2O_3 , indicados pelo símbolo *, pois foi utilizado o mesmo precursor dos dados da Figura 5.13.

Medidas de absorção de raios X *in situ* na região de XANES foram realizadas a fim de obter informações qualitativas a respeito do estado de oxidação e da estrutura local das fases encontradas no processo de aquecimento do precursor YCrO . Essas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) nas linhas D04B-XAFS1 e D06A-DXAS. Os espectros XANES foram coletados no modo de transmissão na borda K do cromo (5989 eV). As medidas feitas na linha XAFS1 os precursores foram submetido a aquecimento com patamares de temperatura determinados pelos medidas de DRX com forno. Para as medidas feitas na linhas DXAS o precursor foi aquecido de temperatura ambiente (25 °C) e até 700°C sob uma taxa de 10 °C/min contínua em atmosfera ambiente. Para estas medidas, o precursor YCrO foi diluído em nitreto de Boro e depois prensados, afim de obter pastilhas homogêneas para acomodá-las em um forno tubular acoplado a linha. Na Figura 5.17 são apresentados os espectros XANES obtidos com aquecimento para precursor YCrO , juntamente dos espectros XANES de amostras padrões do cromo em diferentes estados de oxidação Cr^{3+} e Cr^{5+} . Os espectros das amostras padrão de Cr_2O_3 (Cr^{3+}) foram coletados na linha, diferentemente dos resultados das amostras de $\text{Na}_2[\text{CrO}(\text{ehba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Cr^{5+}) e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que foram retirados da ref. [99] e digitalizados usando o programa *CurveSnap* [107]. Isso foi necessário devido a linha de luz não possui amostras padrões para diferentes estados de oxidação e coordenação do Cr. Na Figura 5.17 (a) é observado a evolução dos espectros XANES do precursor YCrO onde o aumento da temperatura muda claramente a energia da borda de absorção que ocorre devido a mudança do estado de oxidação 5+ para 3+ do cromo. Isso fica mais evidente na Figura 5.17 (b), onde é mostrada a derivada da curva de absorção em função da energia.

Na Figura 5.18 são apresentados os espectros absorção de raios X obtidos na linhas DXAS para precursor YCrO . A medida realizada em temperatura ambiente, o qual apresenta um espectro sem estruturas bem definidas, indicando um estado amorfo do material precursor. Já em 200 °C, apesar do espectro não apresentar uma estrutura bem definida, é possível notar a o aparecimento do pico o qual está relacionado ao estado de oxidação do Cr^{5+} . Este pico torna-se mais evidente com o aumento da temperatura, principalmente a partir de 300 °C, porém não é observado a oscilações na região de

XANES pós borda, indicando que o composto pode apresentar a estrutura do composto YCrO_4 em seu estado amorfo. Este estado se mantém até a cristalização da fase YCrO_4 que acontece em aproximadamente 500°C e finalmente ocorre a mudança para fase YCrO_3 em 700°C . O aumento da temperatura muda claramente a energia da borda de absorção que ocorre devido a mudança do estado de oxidação 5+ para 3+ do cromo.

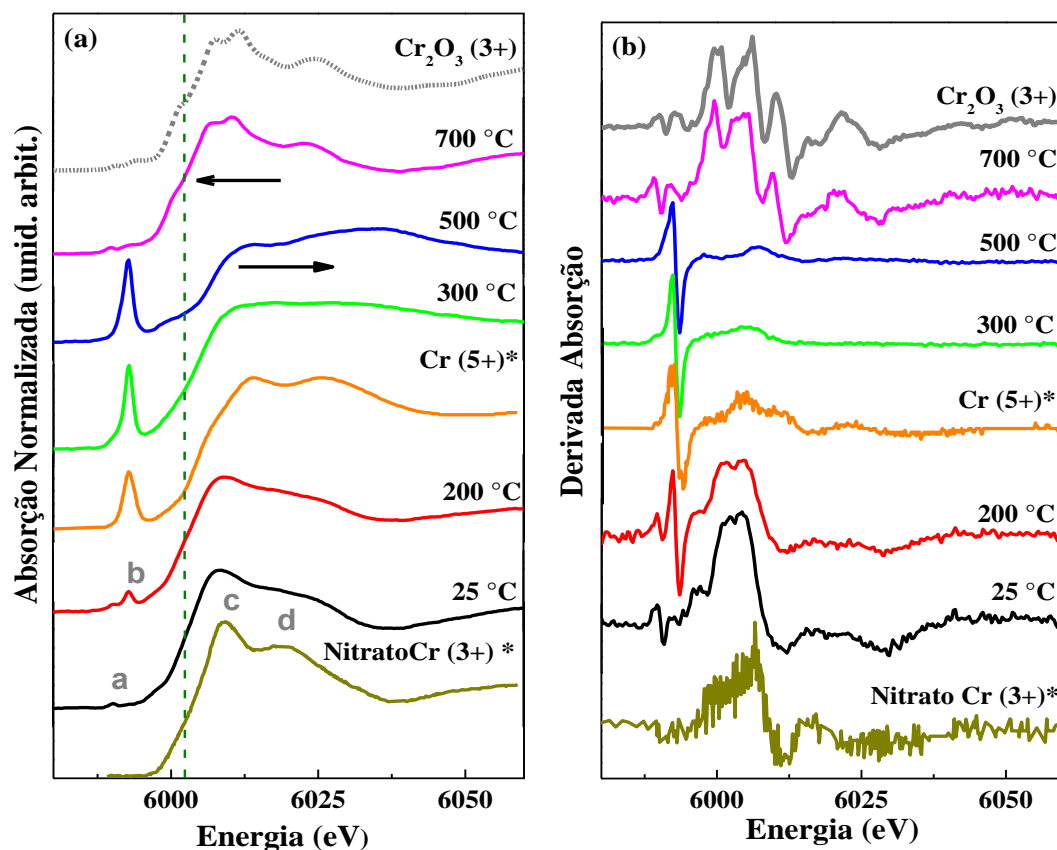


Figura 5.17 (a) Espectros XANES e (b) derivada da absorção adquiridos para precursor YCrO durante aquecimento de 25 até 700°C , sob taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. *Retirado da ref. [99].

Na Figura 5.19 são apresentados resultados de DRX e refinamento Rietveld para as amostras *ex situ* calcinadas em diferentes temperaturas por 6 horas, usando um forno tipo mufla para o mesmo precursor YCrO . Os resultados mostram a formação da fase YCrO_4 ocorre entre 400 e 500°C . Para precursor calcinado em 550°C foi observado a coexistência das duas fases YCrO_4 (36%) e YCrO_3 (64%), esses valores foram estimados via refinamento. Para precursor calcinada acima de 600°C os resultados de DRX indicam a formação da fase única YCrO_3 . A diferença de temperatura observado nas diferentes medidas de DRX deve estar associada ao gradiente de temperatura entre os fornos

utilizados. Os dados dos parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidas através do refinamento são mostrados na Tabela 5.5. Os valores dos parâmetros de rede apresentaram mesmo comportamento observado para os dados de DRX *in situ*. Usando a equação de Scherrer ($D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$), onde D é a diâmetro médio de partículas, hkl são os índices de miller, k é a constante que depende da estrutura, plano cristalino e forma da partícula (tomamos $k = 1$ qual é um valor médio conforme referência [108]), λ é o comprimento de onda, β é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração. Nesta estimativa de tamanho foi observado que essas amostras apresentaram tamanhos da ordem de 90 nm.

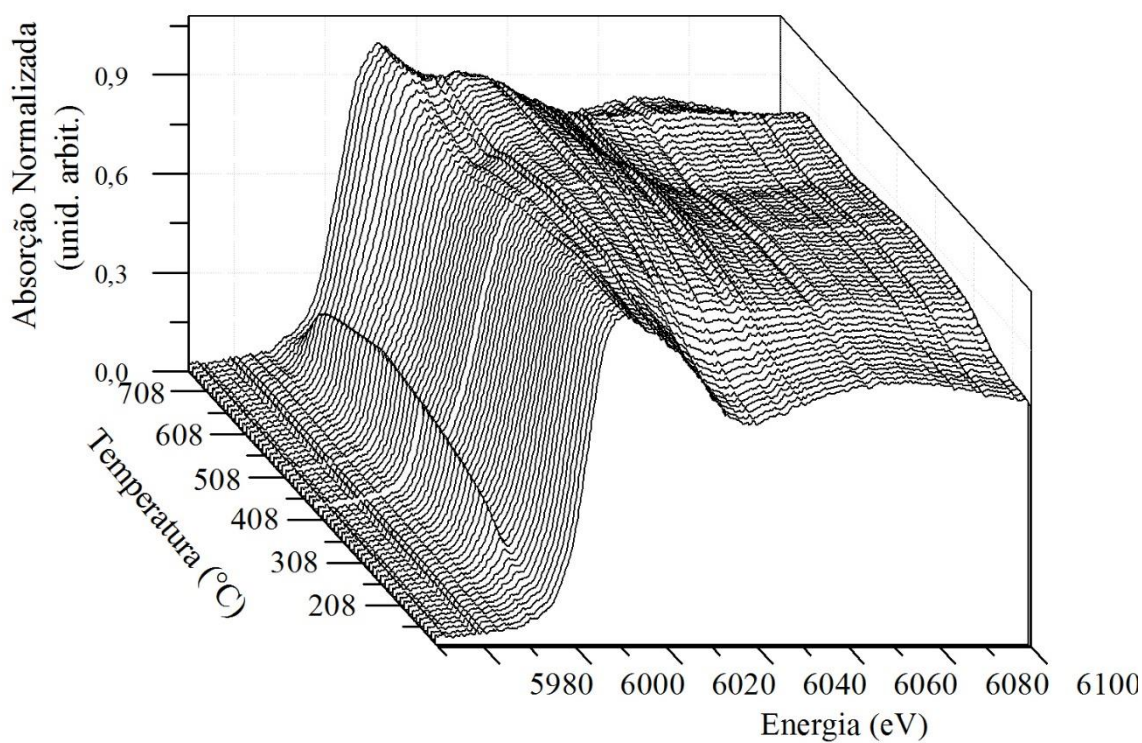


Figura 5.18 Espectros de XANES para precursor YCrO medidos na DXAS.

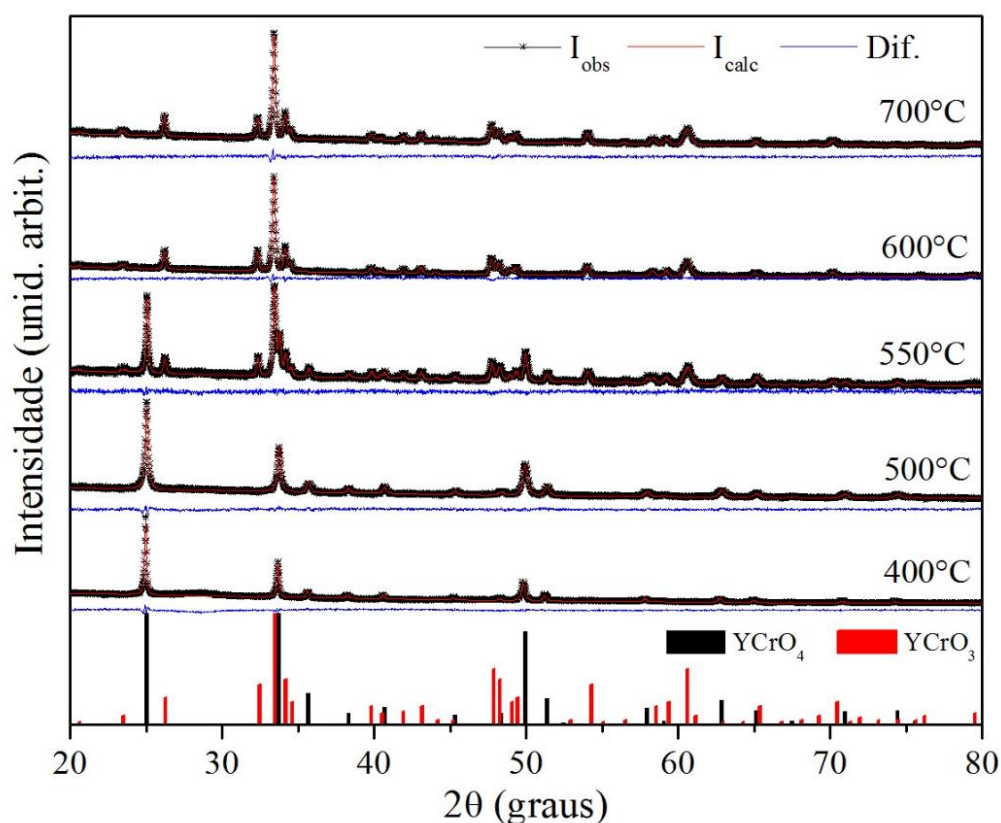


Figura 5.19 Padrões de DRX para precursor YCrO medidas *ex situ* calcinadas por 6 horas. As barras verticais corresponde as cifs usadas: YCrO₄ (ISCD 007567) e YCrO₃ (ISCD 109352).

Tabela 5.5 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) para as amostras YCrO_{3+γ} obtidas via refinamento Rietveld dos dados de DRX convencional *ex situ*.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
400	7,1282 (7)		6,2669 (5)	318,439 (5)	1,57
500	7,1134 (4)		6,2532 (3)	316,423 (3)	1,23
550*	7,1148 (3)		6,2520 (3)	316,489 (3)	1,01
550[#]	5,2512 (2)	5,5380 (3)	7,5515 (4)	219,608 (2)	1,01
600	5,2508 (3)	5,5381 (3)	7,5507 (5)	219,571 (2)	1,10
700	5,2502 (3)	5,5373 (4)	7,5495 (6)	219,484 (2)	1,13

* Referente a fase YCrO₄ e [#] YCrO₃.

A Figura 5.20 mostra medidas de magnetização em função da temperatura com diferentes valores de campo magnético externo, extraídas no modo ZFC-FC, para a amostra de YCrO₄ obtidas *ex situ* sob tratamento de 400 °C durante 6 horas. Essas medidas foram realizadas a fim de estudar a influência do campo magnético no comportamento magnético das amostras. Para medidas acima de 500 Oe todos os momentos magnéticos da

amostra respondem da mesma maneira independente do modo de medida e as curvas se sobrepõem, fazendo a separação das curvas ZFC-FC desaparecer.

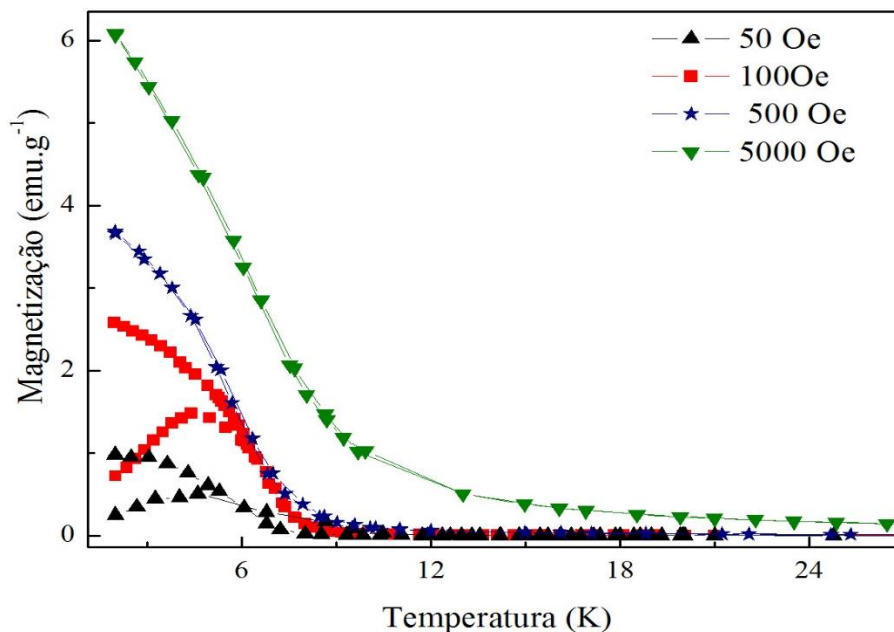


Figura 5.20 Medidas de magnetização em função da temperatura com diferentes campos aplicados (50, 100, 500 e 5000 Oe) para amostra calcinada em 400 °C por 6 h.

Na Figura 5.21 são apresentados resultados de magnetização em função da temperatura com campo magnético externo aplicado de 100 Oe para duas amostras de YCrO_4 , uma calcinada em 400 e outra 500 °C, ambas durante 6 h. Esses resultados mostram uma transição do estado ferromagnético para paramagnético com aumento da temperatura. Nestas amostras foi observado uma mudança da temperatura de transição T_C com o aumento da temperatura de calcinação, de 6 para 8,5 K, respectivamente. Já para a amostra calcinada a 550°C, a qual foi apresentado anteriormente a existência, YCrO_4 e YCrO_3 , um ordenamento antiferromagnético predominante foi encontrado, apesar que duas transições magnéticas foram observadas, uma transição ferromagnética em mais baixa temperatura (aproximadamente 9K) associada a fase YCrO_4 e outra antiferromagnética em mais alta temperatura (em torno de 120 K) que deve-se a fase YCrO_3 . Para as amostras calcinadas a 600 e 700 °C foi observada apenas uma transição antiferromagnética. Esse comportamento AFM predominante nas amostras calcinadas acima de 550°C foi confirmado através dos valores negativos para temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) mostrado na Tabela 5.5.

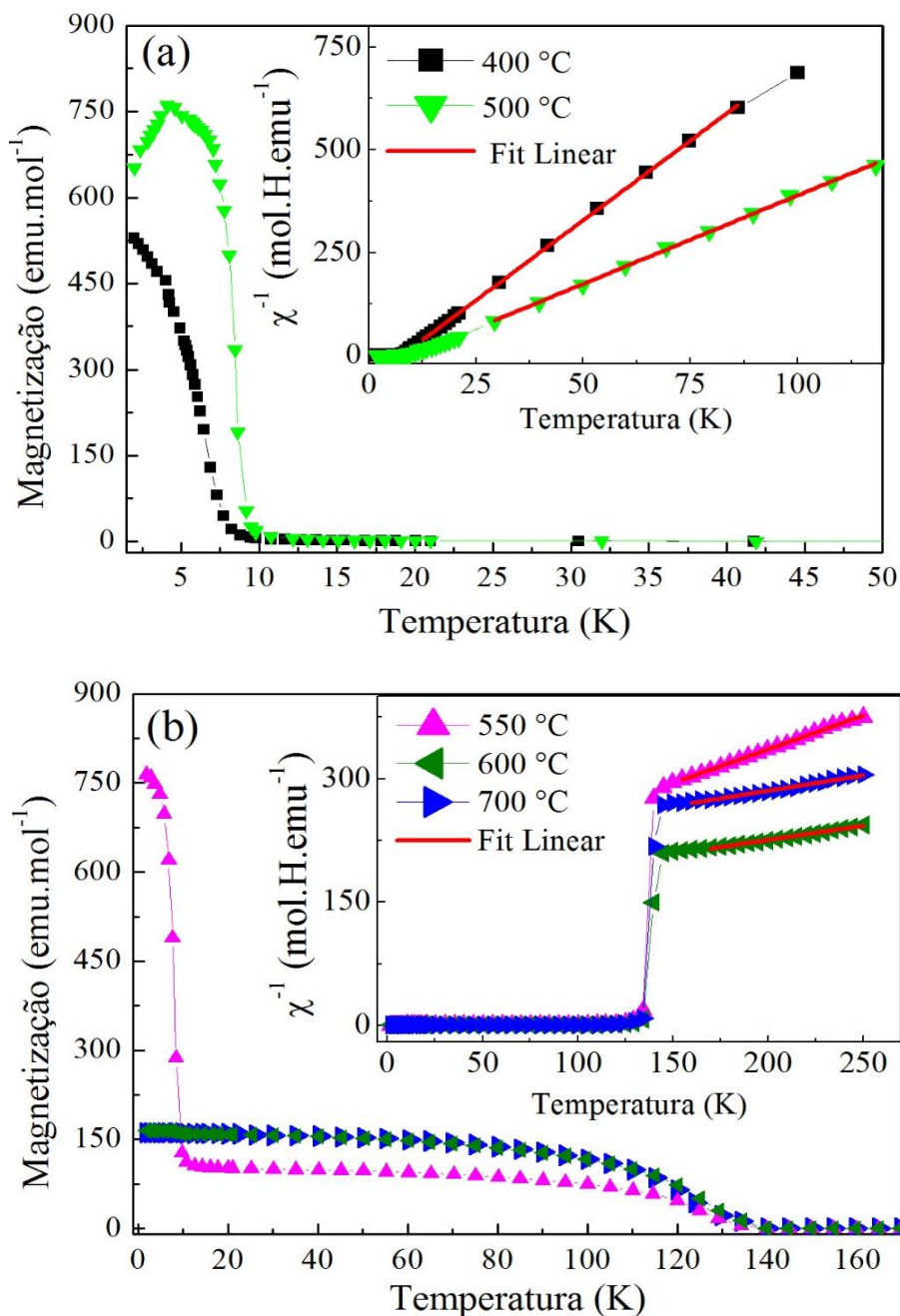


Figura 5.21 Magnetização em função da temperatura com campo aplicado de 100 Oe para amostras calcinadas em (a) 400 (YCrO₄) e 500 °C (YCrO₄) e (b) 550 (36 % de YCrO₄ e 64 % de YCrO₃), 600 (YCrO₃) e 700 °C (YCrO₃). O inset das Figuras mostram a dependência do inversa da susceptibilidade juntamente com ajuste linear para cada amostra.

Nos detalhes da Figura 5.21 são apresentados os ajustes da região paramagnética do inverso da susceptibilidade e os valores da temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) e do momento efetivo (μ_{eff}) desses ajustes são apresentados e na Tabela 5.6. Os valores do momento efetivo teórico (μ_{teo}) foram determinado a partir da equação 2.12. O momento

efetivo teórico calculado para as amostras YCrO_4 e YCrO_3 foi $1,73 \mu_B$ ($S=1/2$) e $3,87 \mu_B$ ($S=3/2$), respectivamente. Para a amostra obtida a 550°C foi considerado a quantificação das fases estimadas via refinamento Rietveld (64% de YCrO_3 e 36% de YCrO_4) para o cálculo do momento efetivo teórico ($3,26 \mu_B$). Lembrando que o Y^{3+} é não magnético, então a contribuição magnética para essas amostras é apenas do Cr. A constante de Weiss é positiva, indicando a interação ferromagnética para as amostras calcinadas em 400 e 500°C , e o momento efetivo encontrado foi $1,01$ e $1,36 \mu_B$, respectivamente. Nós temos observado que o valor do μ_{exp} é menor que o momento efetivo teórico esperado, o qual pode estar associado à existência de regiões amorfas na amostra ou defeitos estruturais fazendo com que haja quebra das interações magnéticas e consequentemente redução do momento efetivo. Já a curva de susceptibilidade obedece a lei de Curie-Weiss acima de 10 K, e o resultado estimado da constante de Weiss obtido para amostra de 500°C está em bom acordo com os trabalhos existentes na literatura [11,87]. O valor da constante de Weiss é negativa para as amostras calcinadas em 550 , 600 e 700°C , indicando a interação antiferromagnética predominante nas amostras, mesmo para a amostra calcinada em 550°C , onde foi observado coexistência de fases. O momento magnético efetivo experimental para estas amostras está em bom acordo com os valores encontrados na literatura [41].

Tabela 5.6 Momento magnético observado (μ_{exp}) e calculado (μ_{theo}), constante de Curie-Weiss (θ_{CW}), temperatura de Curie (T_C) e Néel (T_N) para precursor YCrO calcinado em diferentes temperaturas (T) durante 6 horas.

T ($^\circ\text{C}$)	μ_{exp} (μ_B)	μ_{theo} (μ_B)	θ_w (K)	$T_{C,N}$ (K)
400	1,01	1,73	7	$T_C = 6$
500	1,36	1,73	9	$T_C = 8,5$
550	3,12	3,26	-207	$T_N = 122$
600	3,80	3,87	-450	$T_N = 124$
700	3,62	3,87	-560	$T_N = 120$

Medidas de magnetização em função do campo (M vs H) para todas as amostras YCrO_4 e YCrO_3 calcinadas em diferentes temperaturas foram realizadas em 2 , 50 e 200 K. Esses resultados são mostrados nas Figuras 5.22, 5.23 e 5.24, respectivamente. Nas medidas realizadas a 2 K, Figura 5.22, é possível observar histerese magnética para todas as amostras, indicando um comportamento similar aos de materiais ferromagnéticos. Nós temos observado um aumento na magnetização de saturação de $0,3$ para $\sim 0,7 \mu_B$ com o aumento da temperatura de calcinação nas amostras calcinadas em 400 e 500°C . A

diferença entre ambos resultados pode estar relacionado a ordem cristalina das amostras. Ressalto que os resultados a amostra calcinada em 500°C apresentam bom acordo com o resultados reportada na literatura [11]. Os resultados de magnetização da amostra calcinada em 550 °C não apresenta um sistemática, o qual pode estar relacionada a competição entre as fases existentes. Além disso, Para as medidas realizadas em 50 K as amostras YCrO_4 (calcinadas em 400 e 500°C) apresentam um comportamento linear, típico de material no estado paramagnético. De fato, nesta temperatura o material já está no estado paramagnético uma vez que sua $T_C = 9$ K. Entretanto um pequeno laço de histerese, na região de baixo campo magnético, é apresentado para a amostra calcinada em 550 °C, o qual é presente devido a existência da fase YCrO_3 .

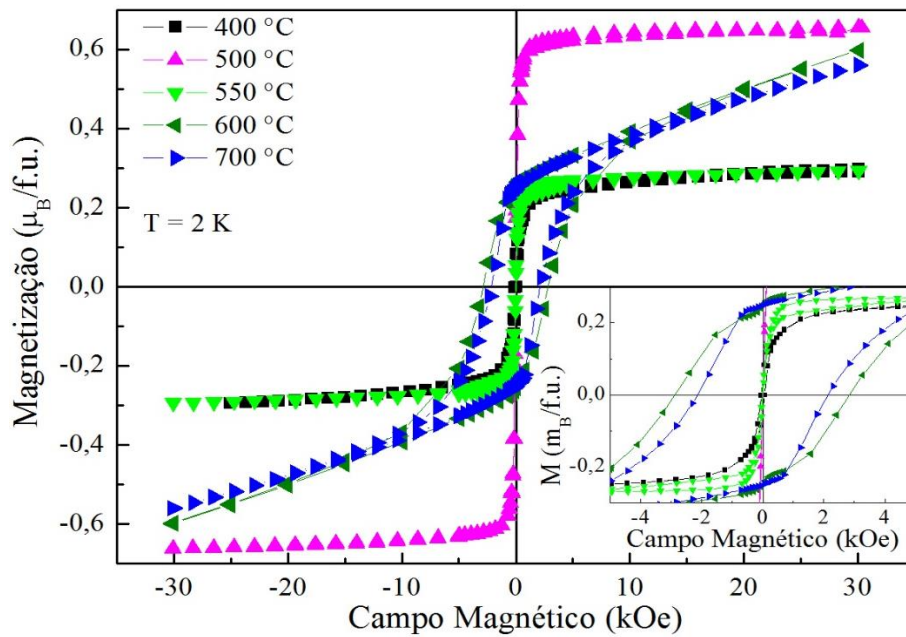


Figura 5.22 Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado obtidas a 2 K para as amostras YCrO_4 e YCrO_3 calcinadas de 400-700 °C durante 6h. O *inset* da Figura mostra a ampliação da região de baixo campo.

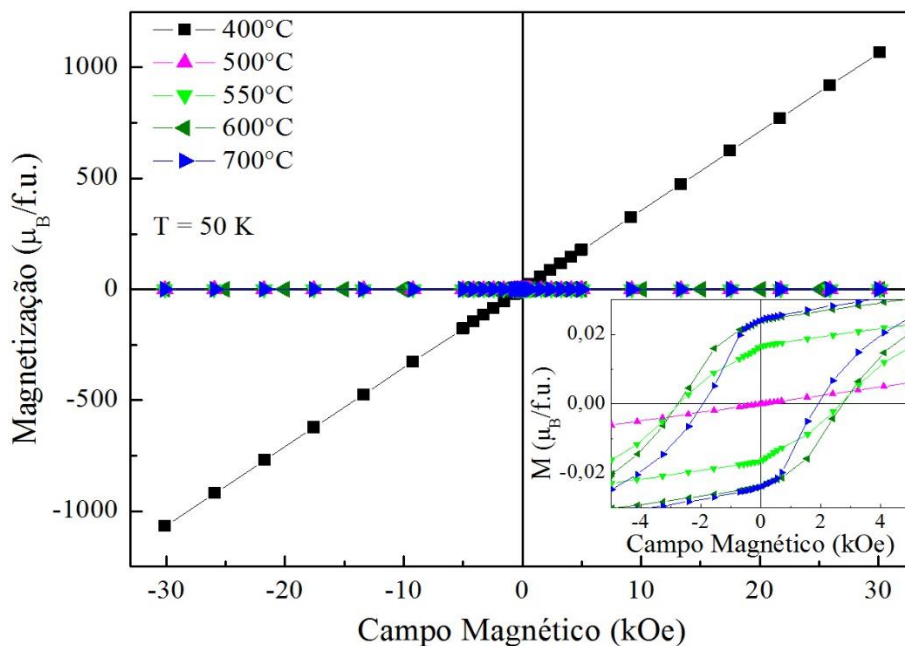


Figura 5.23 Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado obtidas a 50 K para as amostras YCrO_4 e YCrO_3 calcinadas de 400-700 °C durante 6h. O *inset* da Figura mostra a ampliação da região de baixo campo.

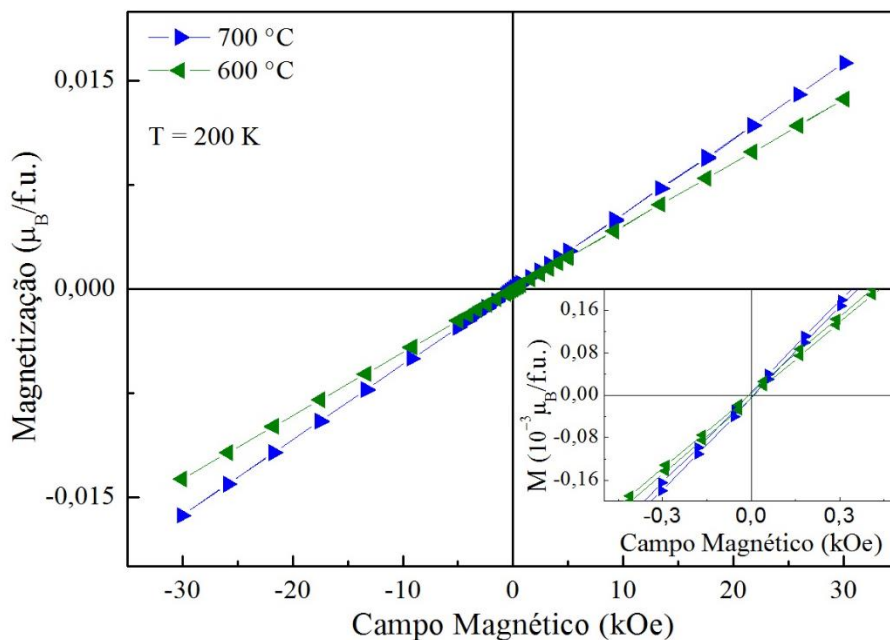


Figura 5.24 Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado obtidas a 200 K para as amostras YCrO_3 calcinadas de 600 e 700 °C durante 6h. O *inset* da Figura mostra a ampliação da região de baixo campo.

Já os resultados de $M_v s H$ obtidos em 2, 50 e 200 K para as amostras $YCrO_3$ calcinadas em 600 e 700 °C apresentam um ordenamento antiferromagnético predominante para essas amostras. Apesar de ser observada uma histerese acentuada em baixo campo na medida de 2 e 50 K, indicando um comportamento ferromagnético, de fato esse comportamento é observado devido ao antiferromagnetismo *canting*, que faz com que uma componente ferromagnética a fraca, na região de baixo campo, seja observada em temperaturas abaixo da temperatura de transição [82,101,109]. Para medidas realizadas em 200 K o comportamento linear nas medidas é observado devido ao comportamento paramagnético dessas amostras nesta faixa de temperatura.

5.3 Resultados para os compostos $TRCrO_{3+\gamma}$

Nesta seção será apresentado os resultados obtidos para o material precursor das amostras $TRCrO_{3+\gamma}$, onde TR são os elementos terras raras Dy, Gd, Nd e Pr, e $\gamma = 0$ ou 1. Assim como os resultados da caracterização estrutural e magnética usando medidas de difração e absorção de raios X *in situ* e magnetização em função da temperatura e do campo para família de compostos $TRCrO_{3+\gamma}$.

5.3.1 Termogravimetria para os precursores $TRCrO$

A Figura 5.25 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para os precursores (Dy,Gd,Nd,Pr)CrO obtidos via síntese de coprecipitação. Nestas medidas observamos três regiões (I, II e III). A primeira região ocorre perda acentuada até 120 °C, que está associada a desidratação, já que o material precursor é seco a 50 °C, não perdendo totalmente a água utilizada durante a síntese. Na região II (200 a 320°C) a perda de massa esta associada a eliminação de compostos gasosos e a formação da fase zircônia para os precursores GdCrO e DyCrO. A terceira região (III) ocorre entre

525 a 800°C. Para os precursores contendo Dy e Gd a perda de massa em 650 e 750 °C estão associada a formação da fase perovskita. Já para os precursores NdCrO e PrCrO ocorre a formação da fase zircônia (Nd,Pr,CrO₄) em 550°C e a fase perovskita (Nd,PrCrO₃) em 700°C. Esses resultados estão em bom acordo com os resultados de DRX e XAS, como será apresentado mais adiante.

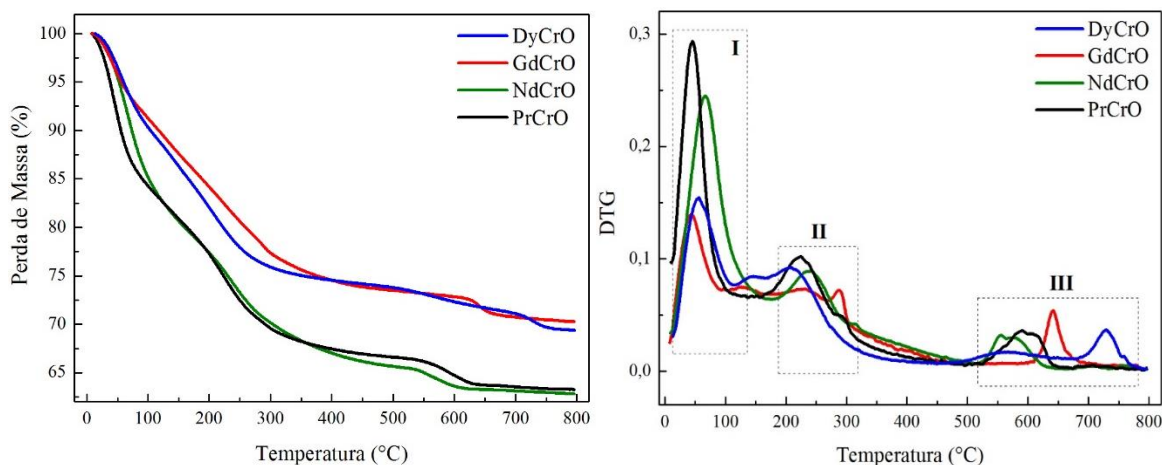


Figura 5.25 Curvas TG e DTG para material precursor (Dy,Gd,Nd,Pr)CrO obtidos via coprecipitação.

5.3.2 Difração de raios X *in situ* para os compostos TRCrO_{3+γ}

Medidas de difração de raios X *in situ* foram realizados para os precursores DyCrO, GdCrO e NdCrO na linha de difração de pó D10B-XPD do LNLS. Essas medidas foram realizadas seguindo os procedimentos XPD_n e XPD_k já descritos na seção 5.2. Nas Figuras 5.26, 5.28 e 5.30, são mostrados os resultados das medidas feitas com patamares de aquecimento (XPD_n), juntamente com os refinamento Rietveld para cada temperatura de medida. As linhas pretas representam o padrão de DRX experimental (I_{obs}), a linha vermelha o padrão calculado (I_{calc}) e em azul a diferença entre as intensidades observadas e calculadas. Os dados de parâmetros de rede e volume obtidos via refinamento Rietveld para cada amostra são mostrados em seguida nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9. Os resultados de cinética de DRX *in situ* no modo com aquecimento contínuo (XPD_k) utilizando um detector linear são mostrados nas Figuras 5.27, 5.29 e 5.31.

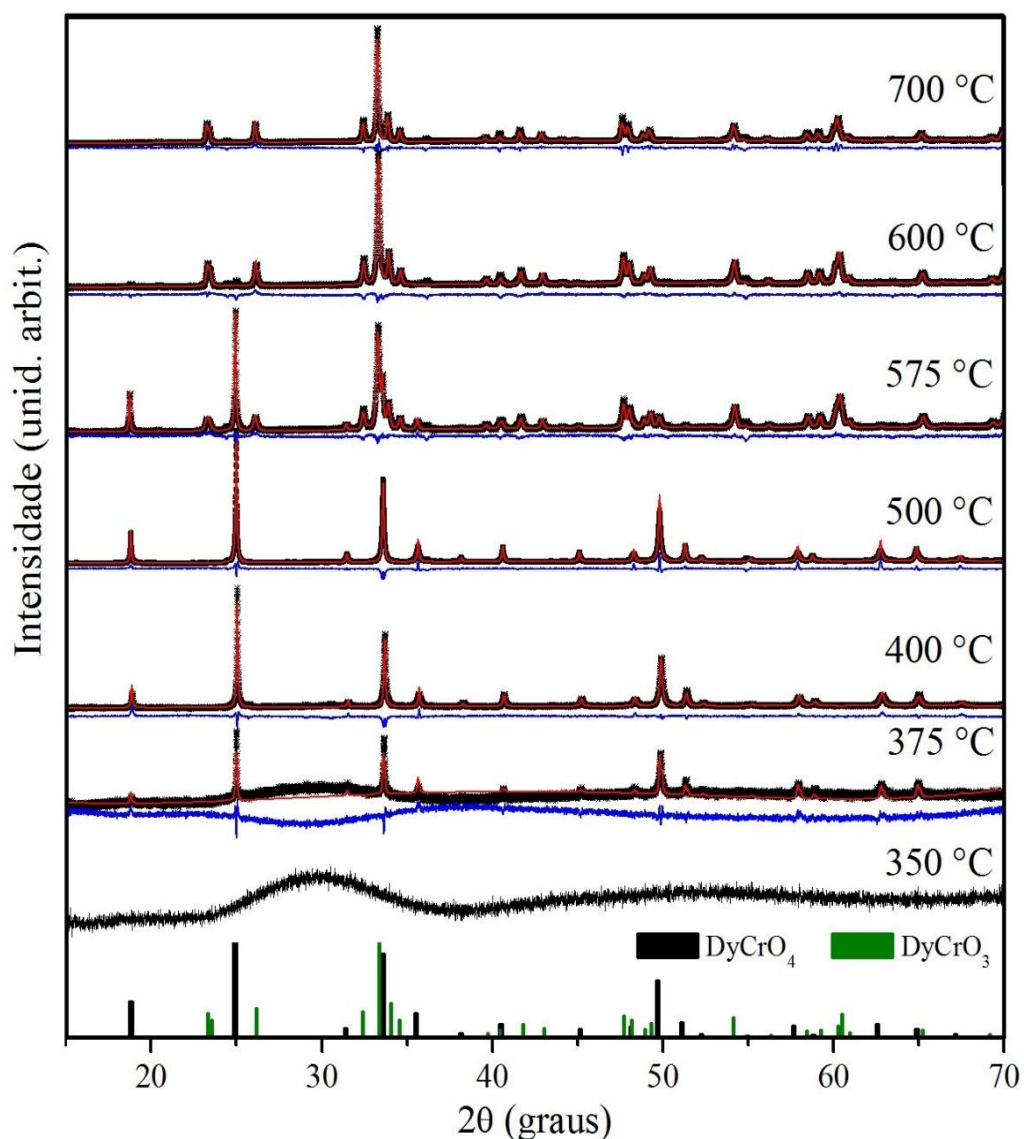


Figura 5.26 Padrões de DRX *in situ* para precursor DyCrO medidas em diferentes temperaturas na linha XPD. As barras verticais referem-se as cifs usadas do DyCrO₃ (ICSD 16505) e DyCrO₄ (ICSD 67716).

Tabela 5.7 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX *in situ* do precursor DyCrO medidos na linha XPD.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
375	7,1089 (7)		6,2677 (5)	316,75 (5)	1,48
400	7,1080 (1)		6,2669 (1)	316,63 (1)	1,15
500	7,1115 (1)		6,2762 (1)	317,41 (7)	1,02
575*	7,1136 (2)		6,2812 (1)	317,86 (1)	1,08
575#	5,2732 (1)	5,5060 (1)	7,5658 (1)	219,67 (8)	1,08
600	5,2774 (1)	5,5054 (1)	7,5660 (1)	219,69 (8)	1,23
700	5,2827 (1)	5,5090 (1)	7,5772 (1)	220,51 (9)	1,15

*Referente a fase DyCrO₄ e # DyCrO₃.

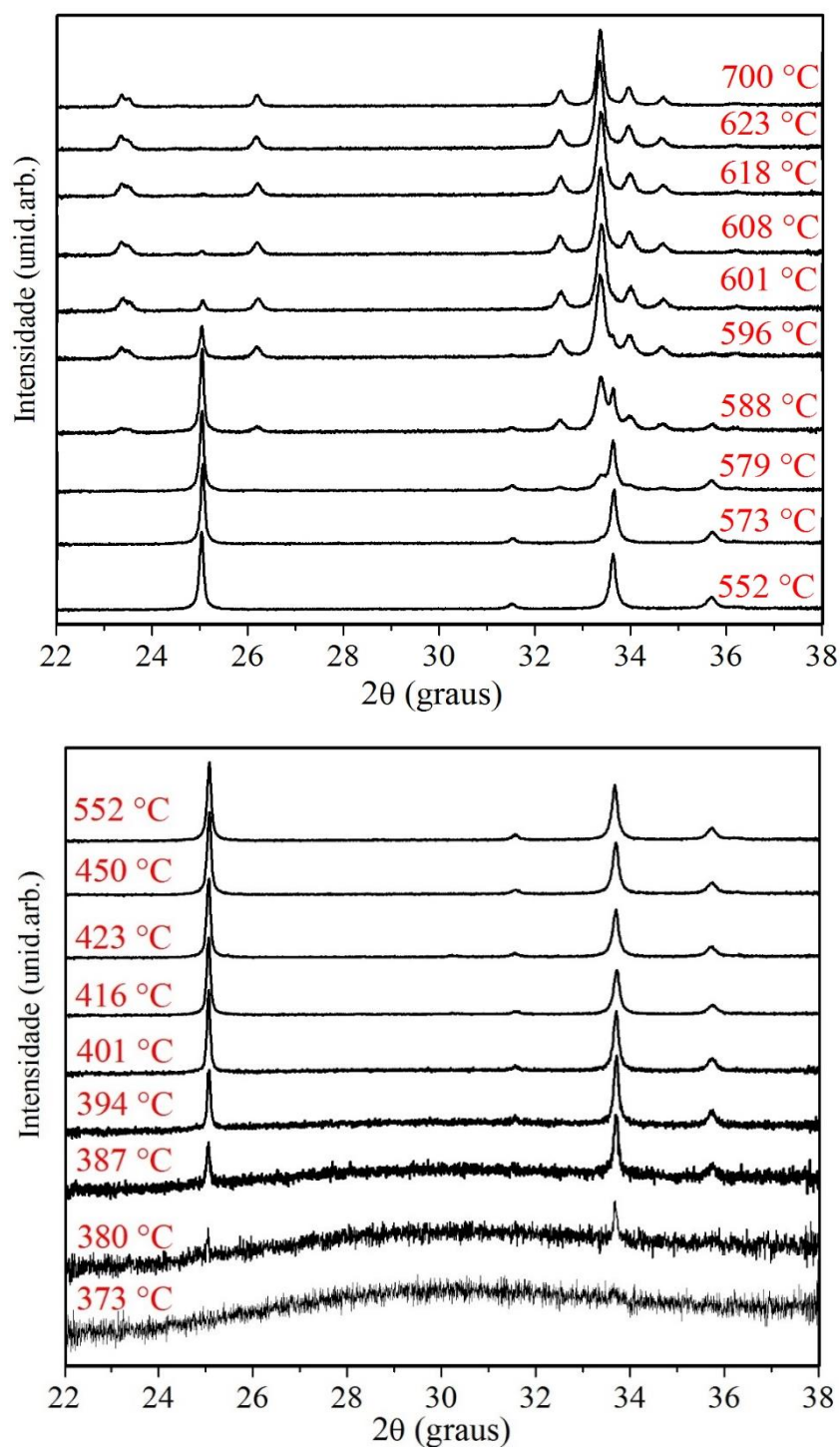


Figura 5.27 Cinética de formação de fase na linha XPD para precursor DyCrO com taxa de 7 °C/mim.

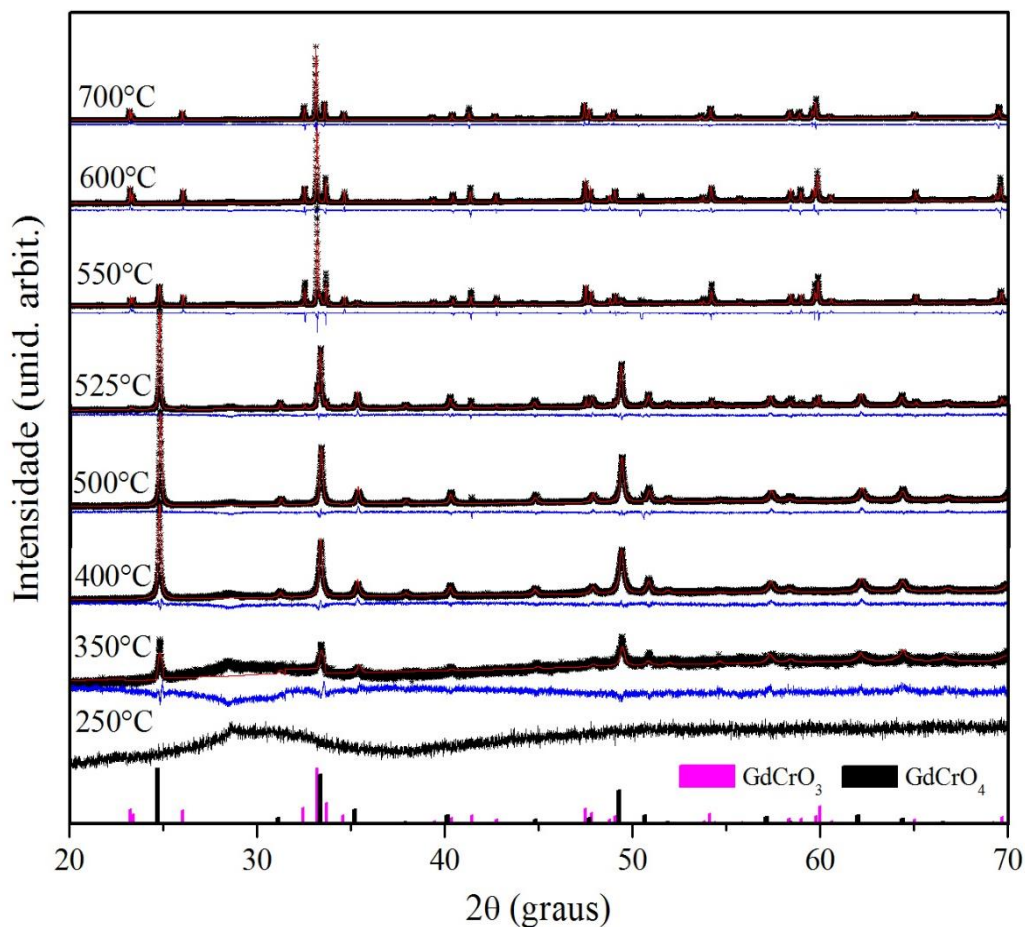


Figura 5.28 Padrões de DRX *in situ* para precursor GdCrO medidas em diferentes temperaturas na linha XPD. As barras verticais referem-se as cifs usadas do GdCrO₃ (ICSD 9985) e GdCrO₄ (ICSD 51903).

Tabela 5.8 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX *in situ* do precursor GdCrO medidos na linha XPD.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
350	7,2063 (1)		6,3310 (5)	328,77 (1)	1,42
400	7,1745 (2)		6,3175 (1)	325,19 (1)	1,09
500	7,1776 (1)		6,3223 (1)	325,71 (1)	1,05
525*	7,1785 (1)		6,3237 (1)	325,80 (1)	1,04
525#	5,3195 (1)	5,5017 (1)	7,6088 (2)	222,68 (1)	1,04
550*	7,1792 (2)		6,3257 (3)	326,04 (2)	1,06
550#	5,3216 (3)	5,5032 (2)	7,6098 (1)	222,86 (2)	1,06
600	5,3243 (1)	5,5036 (2)	7,6141 (1)	223,11 (2)	1,01
700	5,3314 (2)	5,5048 (3)	7,6221 (1)	223,70 (1)	1,03

*Referente a fase GdCrO₄ e # GdCrO₃.

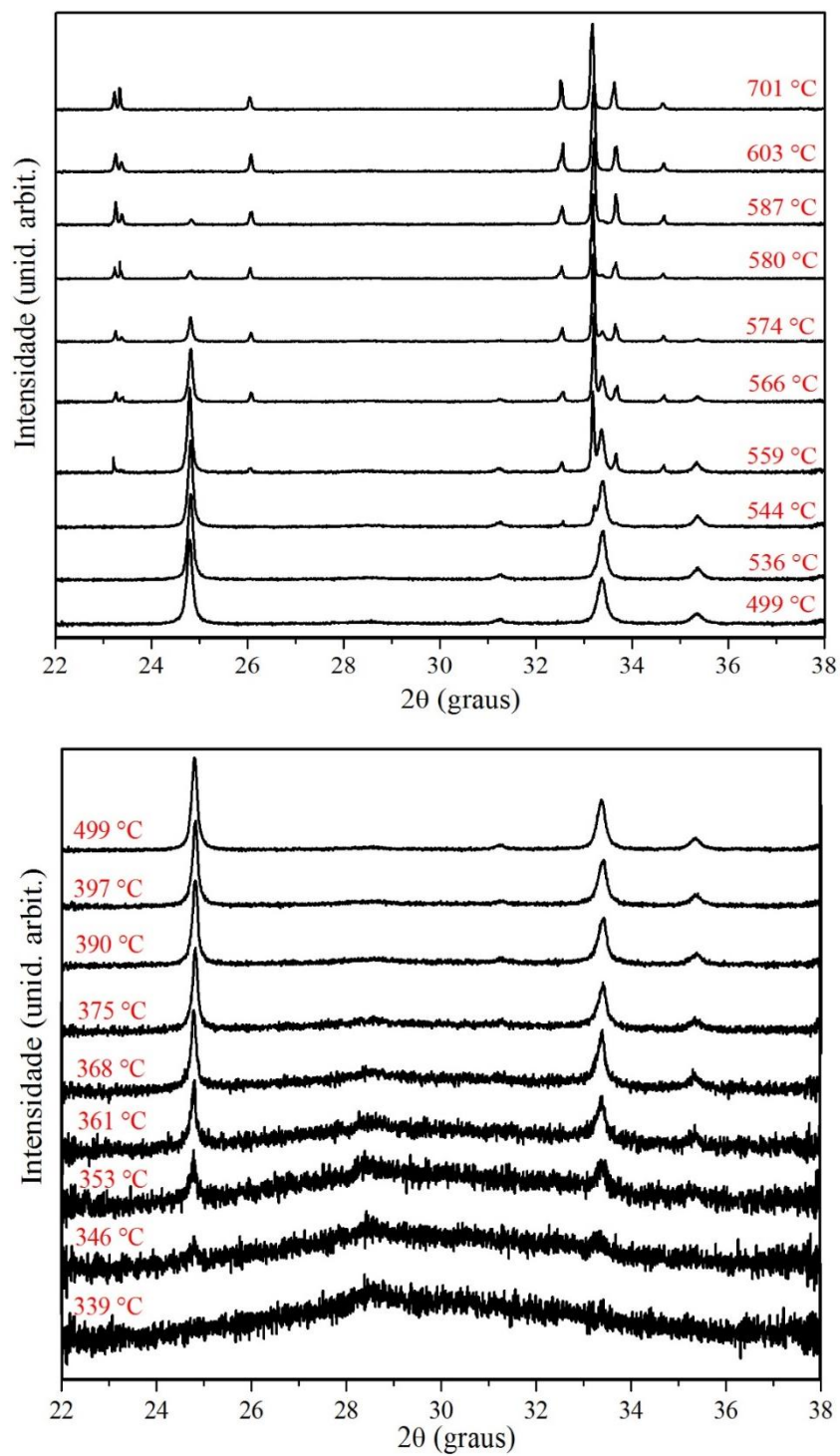


Figura 5.29 Cinética de formação de fase na linha XPD para precursor GdCrO com taxa de 7°C/mim.

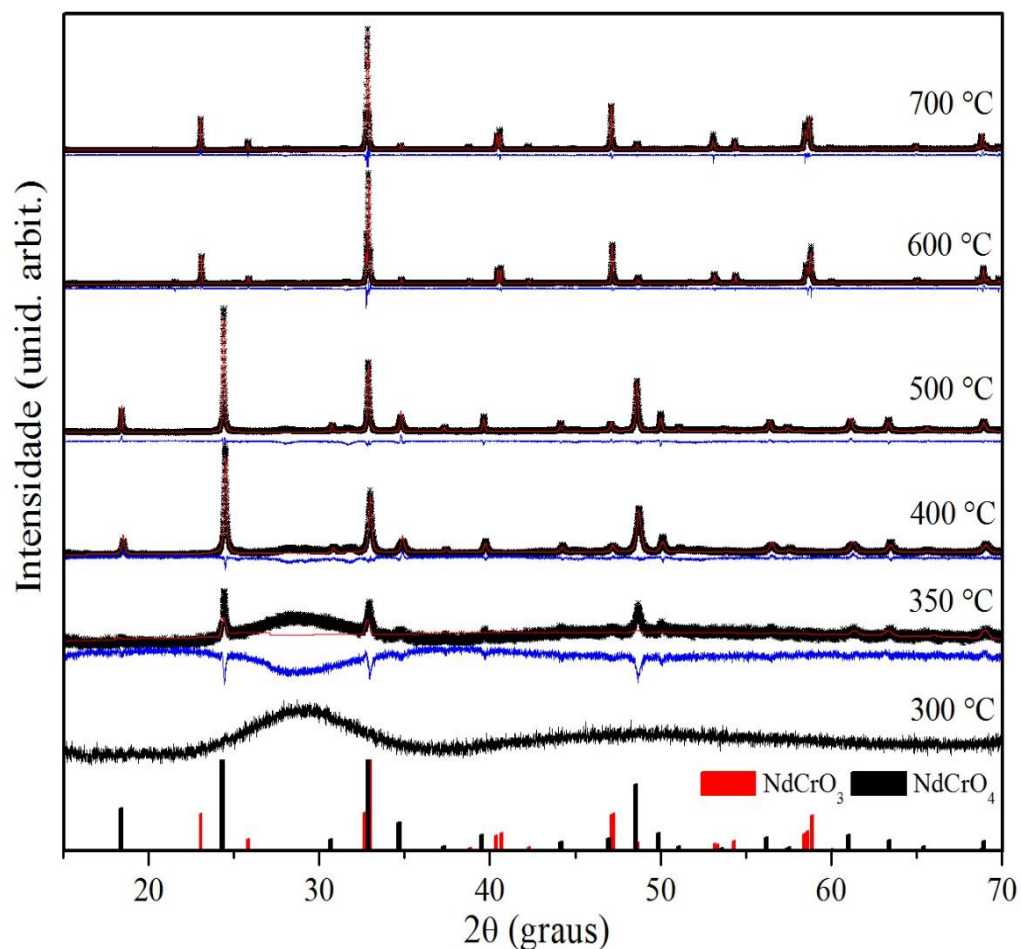


Figura 5.30 Padrões de DRX para precursor NdCrO medidas em diferentes. As barras verticais referem-se as cifs usadas do NdCrO₃ (ICSD 251098) e NdCrO₄ (ICSD 90461).

Tabela 5.9 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX *in situ* do precursor NdCrO medidos na linha XPD.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
350	7,2765 (5)		6,3976 (0)	338,724 (4)	1,83
400	7,2827 (3)		6,4033 (2)	339.621 (2)	1,08
500	7,2891 (1)		6,4091 (1)	340.529 (2)	1,03
600	5,4670 (2)	7,6996 (1)	5,4305 (1)	228.592 (4)	1,02
700	5,4690 (1)	7,7075 (1)	5,4366 (1)	229.171 (4)	1,03

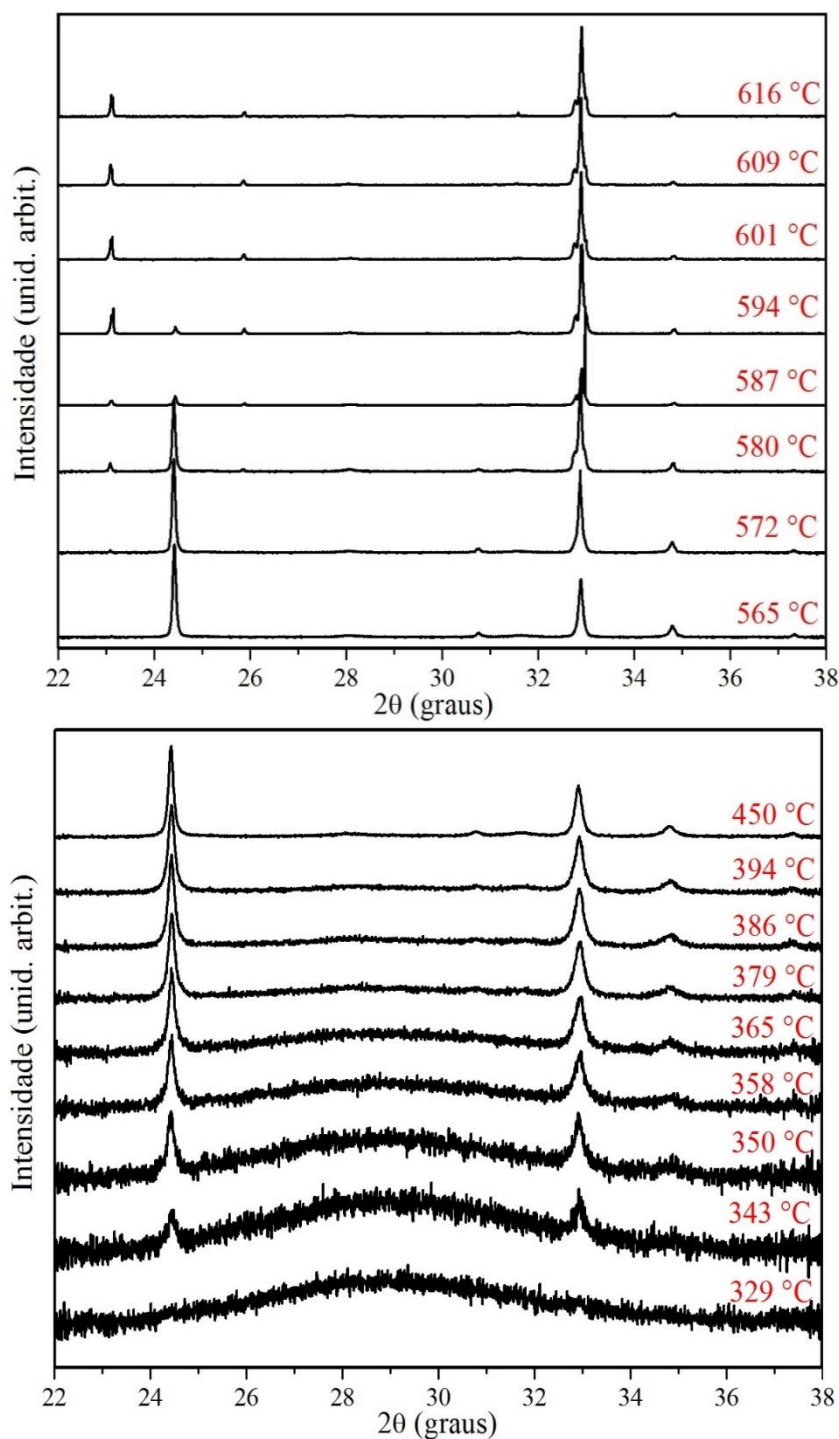


Figura 5.31 Cinética de formação de fase na linha XPD para precursor NdCrO com taxa de 7°C/mim.

As medidas de difração de raios X *in situ* obtidas mostram a formação da fase (Dy,Gd,Nd)CrO₄ seguida da transição de fase para (Dy,Gd,Nd)CrO₃. As análises de refinamento Rietveld mostram que as amostras (Dy,Gd,Nd)CrO₄ apresentaram uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial *I41/amdZ*. O range de formação desta fase foi de 300 a 375°C, que está em acordo com os dados de TG.

Para precursor DyCrO medido a 575°C foi observado a coexistência das fases DyCrO₄ (50%) e DyCrO₃ (50%). Para precursor GdCrO a medida realizadas em 525°C foi observado a coexistência das fases GdCrO₄ (88%) e GdCrO₃ (12%), e para medida obtida em 550 °C foi estimado GdCrO₄ (33%) e GdCrO₃ (77%). Os valores apresentados para cada fase foram estimados via refinamento Rietveld. A fase única DyCrO₃, GdCrO₃ e NdCrO₃ observado nas medidas XPDn foi a partir de 700, 600 e 600 °C, respectivamente. A estrutura foi identificada como sendo ortorrômbica com grupo espacial *Pbnm* para as amostras DyCrO₃ e GdCrO₃. A fase NdCrO₃ foi identificada com estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pnma*. Na Tabela 5.10 abaixo é mostrado os intervalos de temperaturas de formação das fases TRCrO₄ e transição para fase TRCrO₃ referentes as Figuras 5.26 a 5.31.

Tabela 5.10 Temperaturas de formação das fases TRCrO₄ e TRCrO₃ obtidos das medidas DRX *in situ* na linha XPD nos modos XPDn (com patamares de T) e XPDk (cinética).

Precursor	Formação fase TRCrO ₄		Formação fase TRCrO ₃	
	XPDn	XPDk	XPDn	XPDk
DyCrO	350-375	373-380	575-600	573-608
GdCrO	300-350	346-353	525-600	544-587
NdCrO	300-350	329-343	500-600	572-601

As medidas de cinética de DRX (XPD_k), Figuras 5.27, 5.29 e 5.31, estão de acordo com os dados obtidos no modo de medida de DRX *in situ* com patamares (XPDn). As diferença de temperatura observadas se deve ao tempo de aquecimento das precursores para os diferentes modos de medidas. A vantagem das medidas de cinética de DRX é que é possível observar com mais detalhes a formação das fase zircônia e a transição para fase perovskita, através do ganho e perda de intensidade dos picos de difração para os diferentes precursores.

Os valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária extraídos do refinamento Rietveld feitos nos padrões de DRX experimentais são mostrados nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9. Os valores para fator de confiança (S_{Gof}) apresentados para cada amostra refinada nas tabelas mostram que foram obtidos bons ajustes. Nestes resultados podemos observar o aumento gradativo do volume até o aparecimento da fase TRCrO₃. Com a transição de fase, ocorre a perda de oxigênio $\text{O}_4 \rightarrow \text{O}_3$, e a estrutura é reduzida de tetragonal para ortorrômbica. Devido a essa redução da estrutura um decréscimo acentuado dos parâmetros de rede é observado. Para as medidas feitas em 500°C em todos os precursores foi observado a ocorrência da fase TRCrO₄, e o volume estimado via refinamento foi de

317,411 (7), 325,71 (1) e 340,529 (2) Å, para a fase DyCrO_4 , GdCrO_4 e NdCrO_4 , respectivamente. Para a fase TRCrO_3 , o volume estimado via refinamento foi de 220,519 (9), 223,70 (1) e 229,171 (4) Å para as amostras DyCrO_3 , GdCrO_3 e NdCrO_3 , respectivamente. O aumento de volume observado com a mudança do metal de transição, tanto na fase TRCrO_4 como em TRCrO_3 , ocorre devido a diferença de raios iônicos do íons terras raras. Sendo que o raio iônico do Dy, Gd e Nd com valência 3+ é 1,027, 1,053 e 1,109 Å, respectivamente [18]. Na Figura 5.32 são ilustradas as estruturas ortorrômbica para fase O3 e tetragonal para fase O4. Essas estruturas foram geradas usando o programa VESTA [106], afim de ilustrar as mudanças envolvidas na transição, a partir dos dados de refinamento para amostra DyCrO_4 calcinadas em 700 e 500 °C (Figura 5.25).

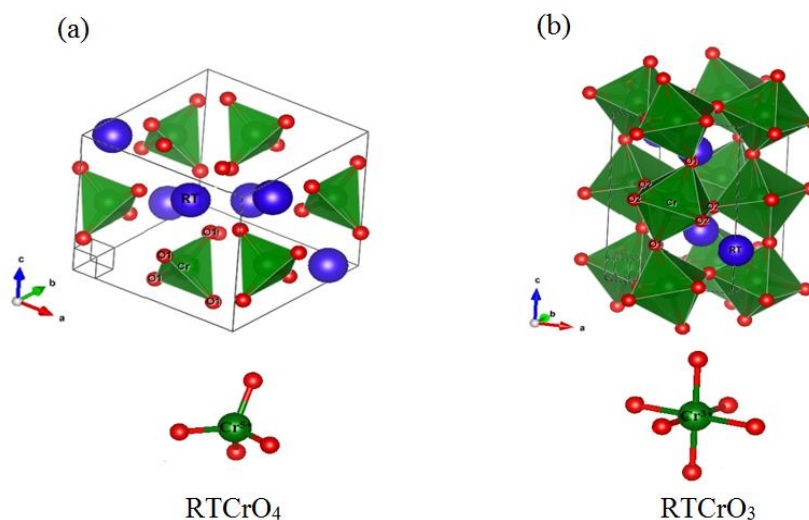


Figura 5.32 Ilustração da estrutura cristalina das fases (a) tetragonal TRCrO_4 e (b) ortorrômbica TRCrO_3 . Sob cada estrutura é evidenciada o sítios do metal de transição Cr com valências 3+ (octaédrico) e 5+ (tetraédrico).

5.3.3 Absorção de raios X *in situ* para os compostos $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$

As medida de absorção de raios X *in situ* foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron no modo de transmissão na borda K do Cr (5989 eV) em duas linhas de luz: D04B-XAFS1 e D06A-DXAS. Nestas medidas os precursores TRCrO foram diluídos em nitreto de Boro e depois prensados, afim de obter pastilhas homogêneas para acomodá-las em um forno tubular acoplado a linha. Na linha XAFS1 foram feitas medidas *in situ* apenas para o precursor GdCrO . Neste caso o precursor é submetido a patamares de temperaturas definidas e ao estabilizar a temperatura é feita a coleta do espectro de

absorção. Para este precursor as temperaturas foram definidas embasadas no dados de DRX *in situ*. Essas medidas são mostradas na Figura 5.33. Na linha DXAS foram feitas medidas XANES em todos os precursores TRCrO. As medidas foram iniciadas em temperatura ambiente (25 °C) e aquecidas até 800°C sob uma taxa de 10°C/min em atmosfera ambiente.

Informação adicional sobre a geometria das camadas de coordenação e valência do cromo obtidos através de medidas na região de XANES na bora do Cr. Na Figura 5.33 (a) são apresentados os espectros XANES obtidos na linhas XAFS1 para precursor GdCrO, juntamente dos espectros XANES de amostras padrões do cromo em diferentes estados de valência. Os espectros das amostras padrão Cr^{5+} ($\text{Na}_2[\text{CrO}(\text{ehba})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$) e Cr^{3+} nitrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foram da literatura [99] com auxílio do programa *CurveSnap* [107]. No decorrer do aquecimento foram observado a mudança do estado de oxidação e mudança das oscilações pós borda. É observado a evolução do precursor GdCrO em temperatura ambiente até a fase amorfa GdCrO_4 (300 °C), seguida de cristalização (500 °C) e finalmente a fase GdCrO_3 (700 °C). Em 200 °C é possível notar o aparecimento de pico relativo a pré borda do Cr^{5+} no estado amorfo. O pico de pré borda torna-se mais evidente com o aumento da temperatura, e a 300 °C é observado a ausência de oscilações na região de XANES, que se refere a transição para fase GdCrO_4 . O aumento da temperatura muda claramente a energia da borda de absorção que ocorre devido a mudança do estado de oxidação 3+ para 5+ do cromo. Isso fica mais evidente na Figura 5.33 (b), onde é mostrado a derivada da absorção em função da energia. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados da literatura para o mesmo material [110].

Nas Figuras 5.34, 5.35, 5.36 e 5.37 são apresentados os espectros absorção de raios X obtidos na linha DXAS para precursores TRCrO. Fazendo uma análise qualitativa dos resultados, é observado a evolução dos precursores (Dy,Gd)CrO em temperatura ambiente até a fase amorfa (Gd,Dy)CrO₄ (300 °C). Para os precursores (Nd,Pr)CrO a fase amorfa do (Nd,Pr)CrO₄ ocorre a partir de 400°C. O surgimento do pico de pós borda referente ao estado de oxidação do Cr^{5+} e a falta de oscilações da região pós borda evidencia este fato. A cristalização desta fase (TRCrO₄) ocorre em 500 e 600°C para os precursores (Dy,Gd)CrO e (Nd,Pr)CrO, respectivamente. Uma nova mudança do estado de oxidação do cromo ocorre devido a mudança da fase TRCrO₄ para TRCrO₃, isto é observado em todos os precursores. O pico de pós borda diminui gradativamente assim como as oscilações XANES mudam com o aumento da temperatura. A fase final TRCrO₃ é obtida

em 700°C em todos os precursores medidos. A mudança da energia da borda de absorção fica evidente através destas medidas, isso ocorre devido a mudança do estado de oxidação 3+ para 5+ do cromo. As mudanças nas oscilações na região pós borda evidenciam as mudanças de fase amorfa e cristalina no decorrer do aquecimento e mudança e formação de fase.

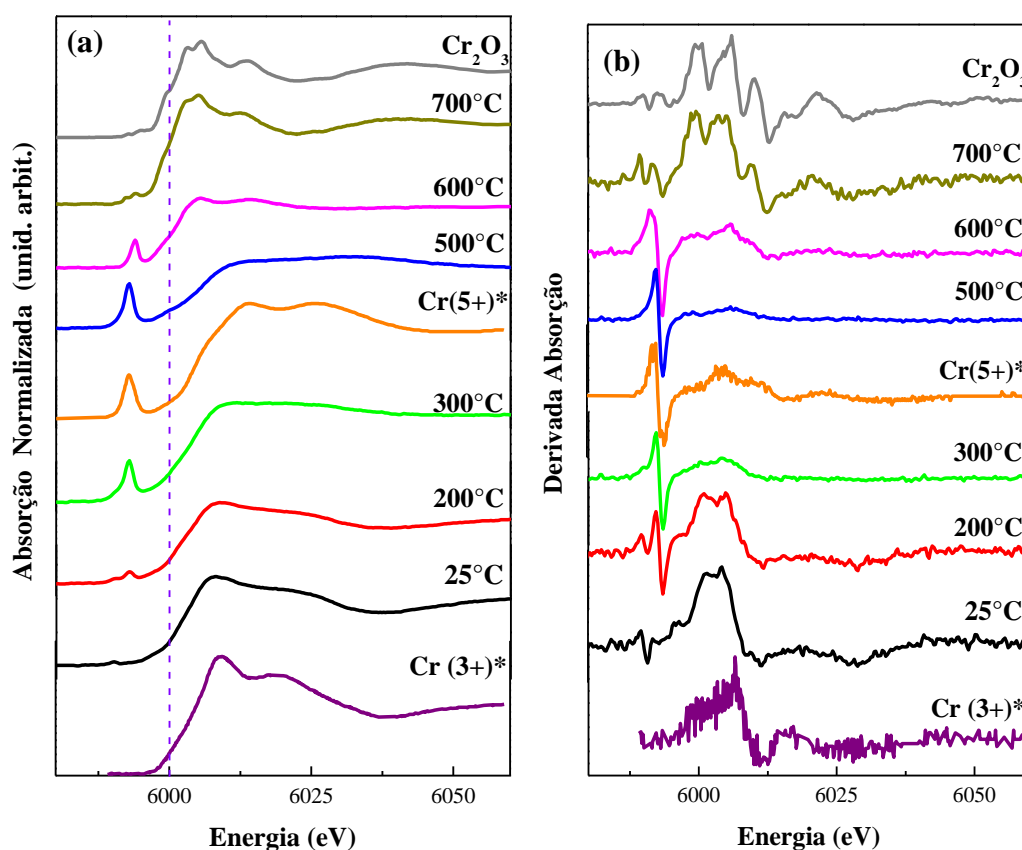


Figura 5.33 (a) Espectros XANES e (b) derivada da absorção adquiridos para precursor GdCrO durante aquecimento de 25 até 700°C, sob taxa de 10°C/min.

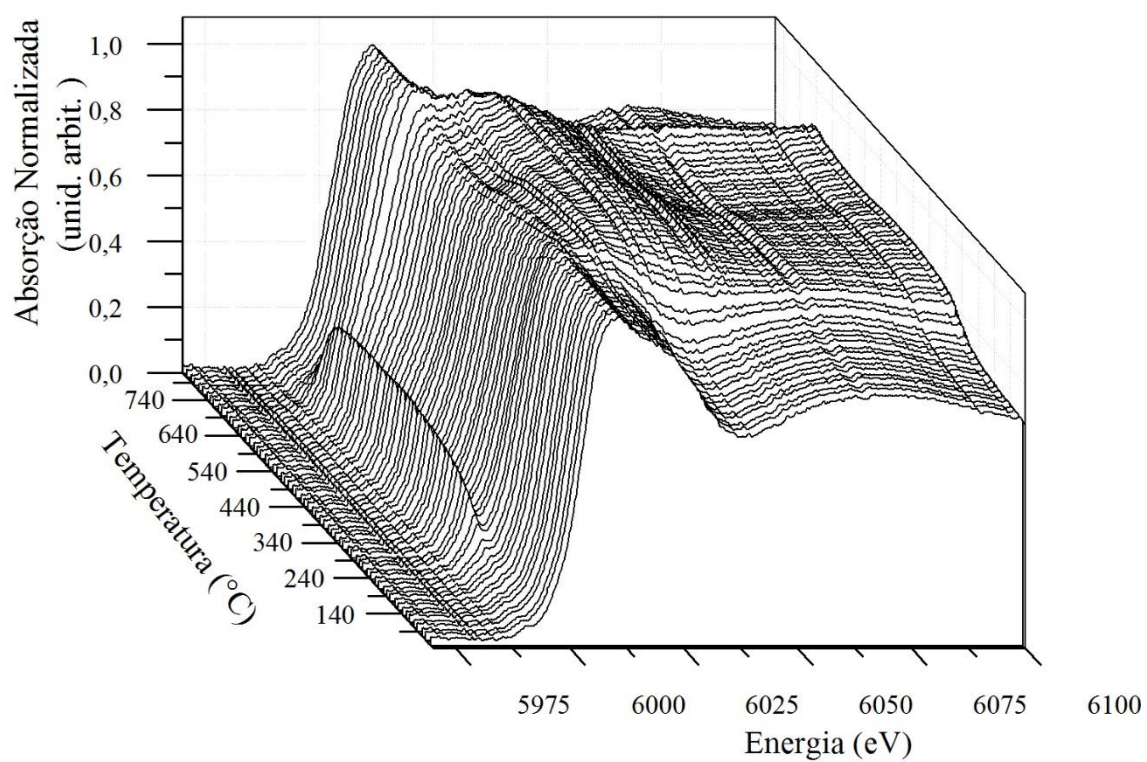


Figura 5.34 Espectros de XANES para precursor DyCrO medidos na DXAS.

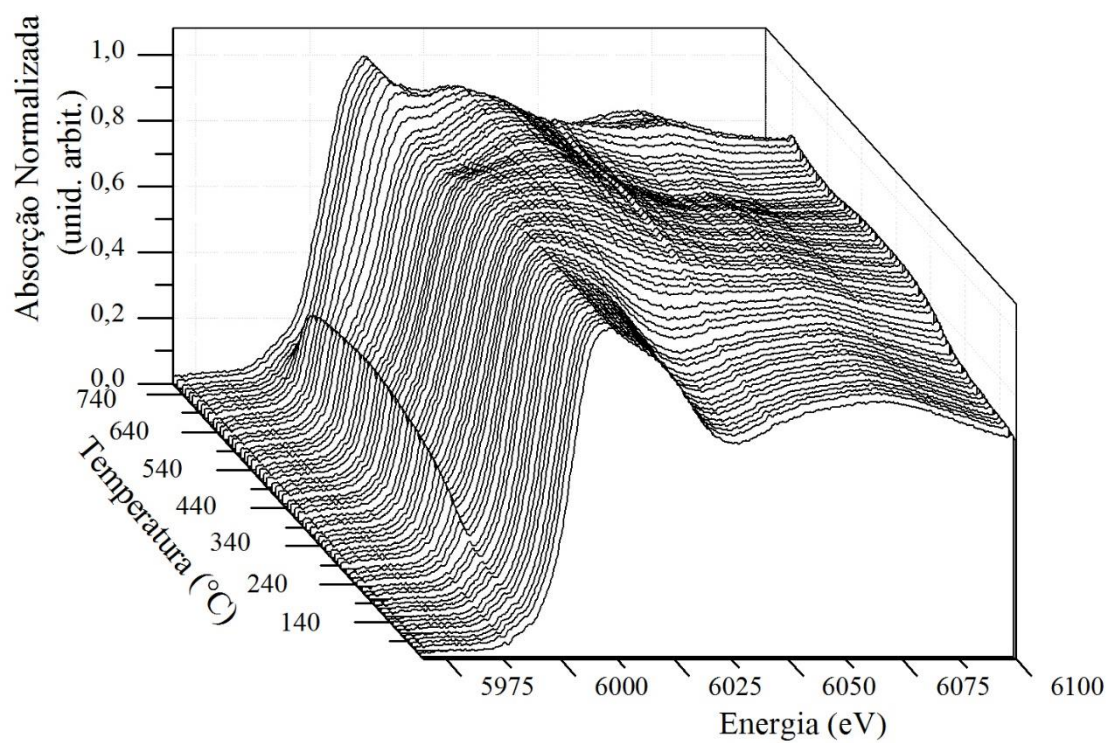


Figura 5.35 Espectros de XANES para precursor GdCrO medidos na DXAS.

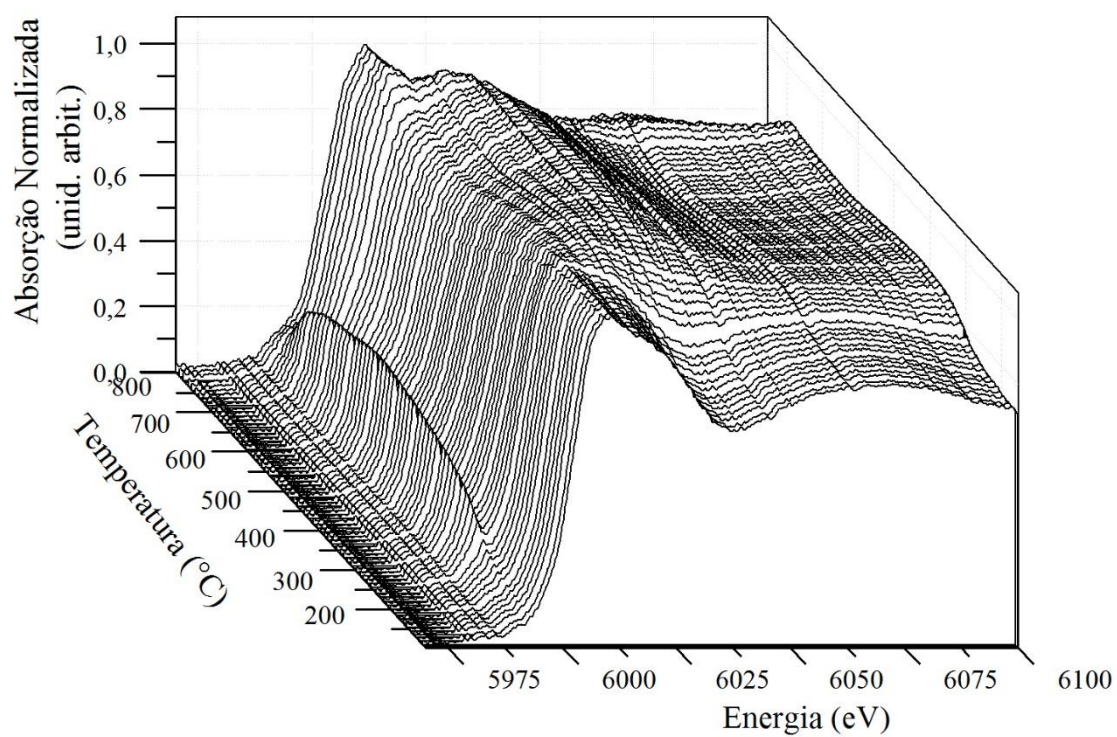


Figura 5.36 Espectros de XANES para precursor NdCrO medidos na DXAS.

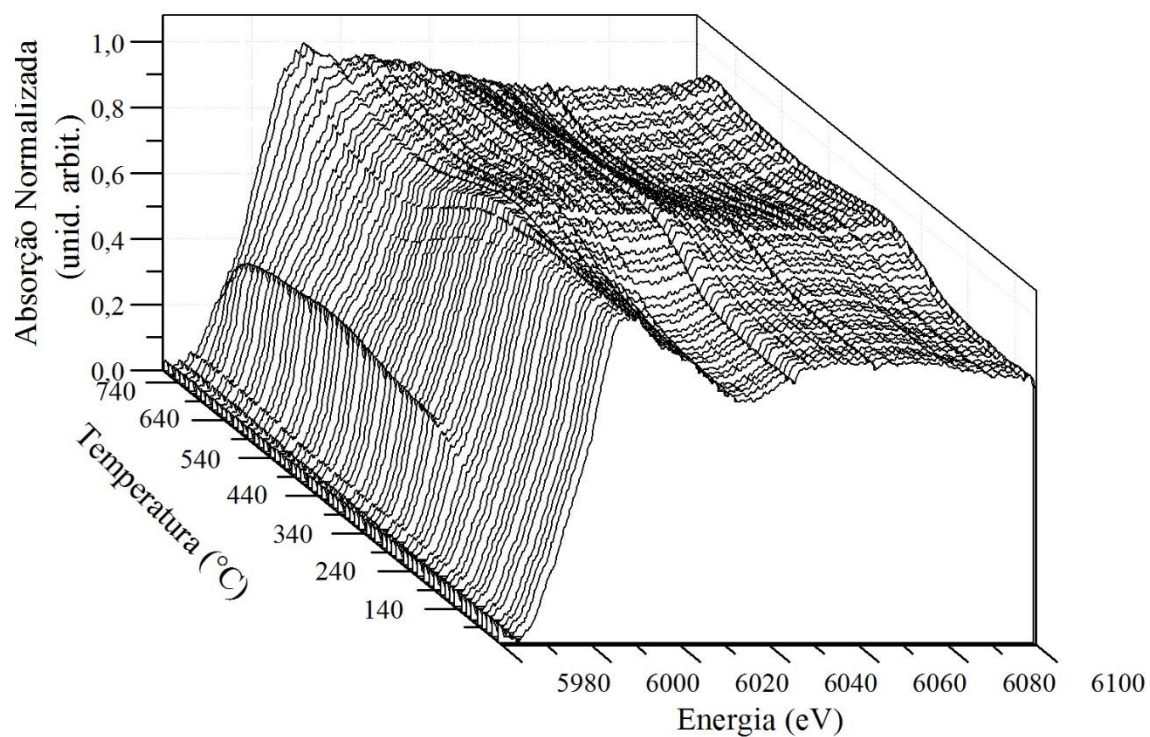


Figura 5.37 Espectros de XANES para precursor PrCrO medidos na DXAS.

5.3.4 Difração de raios X *ex situ* para os compostos $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$

Nas Figuras 5.38, 5.39, 5.40 e 5.41 são apresentados resultados de DRX convencional medidas em temperatura ambiente e refinamento Rietveld para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas por 6 horas, usando um forno tipo mufla para o mesmo material precursor $(\text{Dy,Gd,Nd,Pr})\text{CrO}$. Os resultados mostram a formação das fases $(\text{Dy,Gd,Nd,Pr})\text{CrO}_4$ com estrutura tetragonal e grupo espacial $I41/amdZ$ ocorre em 500°C para todos os precursores. Para amostras NdCrO_4 e PrCrO_4 calcinadas em 500°C são observados pequenos picos de fases espúrias, que não foram refinados devido à baixa concentração da fase extra. Para amostra DyCrO_4 calcinadas a 600°C foi observado a coexistência de duas fases, 10% DyCrO_4 e 90% DyCrO_3 estimadas via refinamento. Para os precursores $(\text{Gd,Nd,Pr})\text{CrO}$ calcinados em 600°C as fases $(\text{Dy,Gd,Nd,Pr})\text{CrO}_4$ ainda se mantiveram. Para precursor contendo Gd a formação da fase GdCrO_3 ocorreu no precursor calcinado em 650°C . Já para o restante dos precursores a fase $(\text{Dy,Nd,Pr})\text{CrO}_3$ foi obtida somente em 700°C , as amostras DyCrO_3 e GdCrO_3 foram identificadas com estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$. Já as amostras NdCrO_3 e PrCrO_3 as amostras apresentaram estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$.

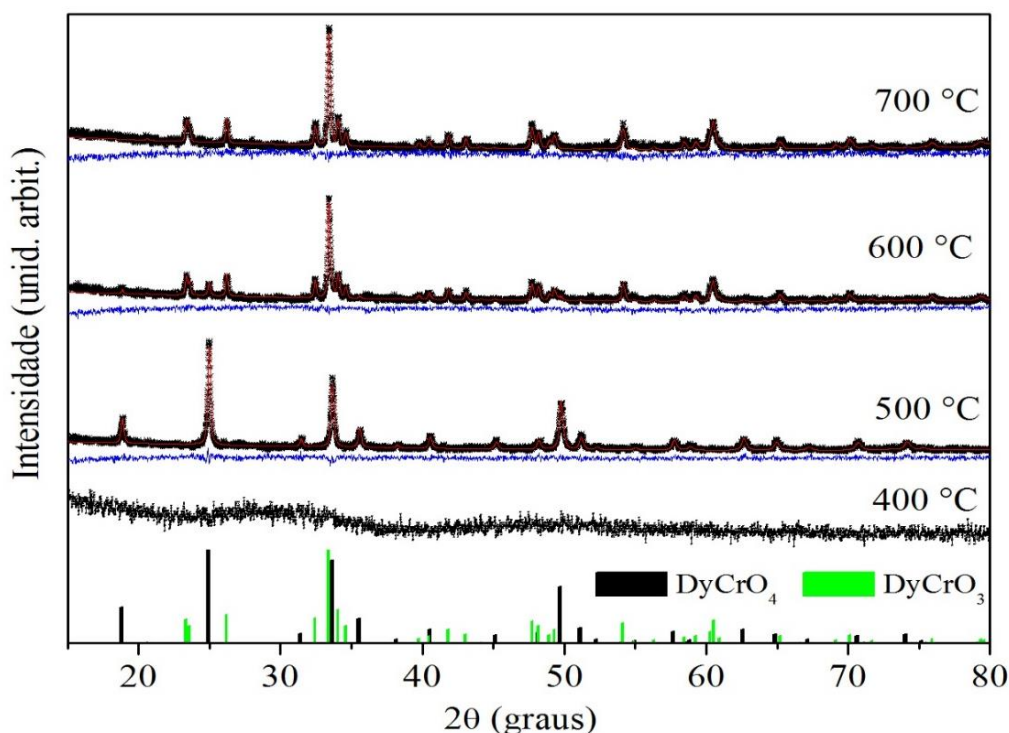
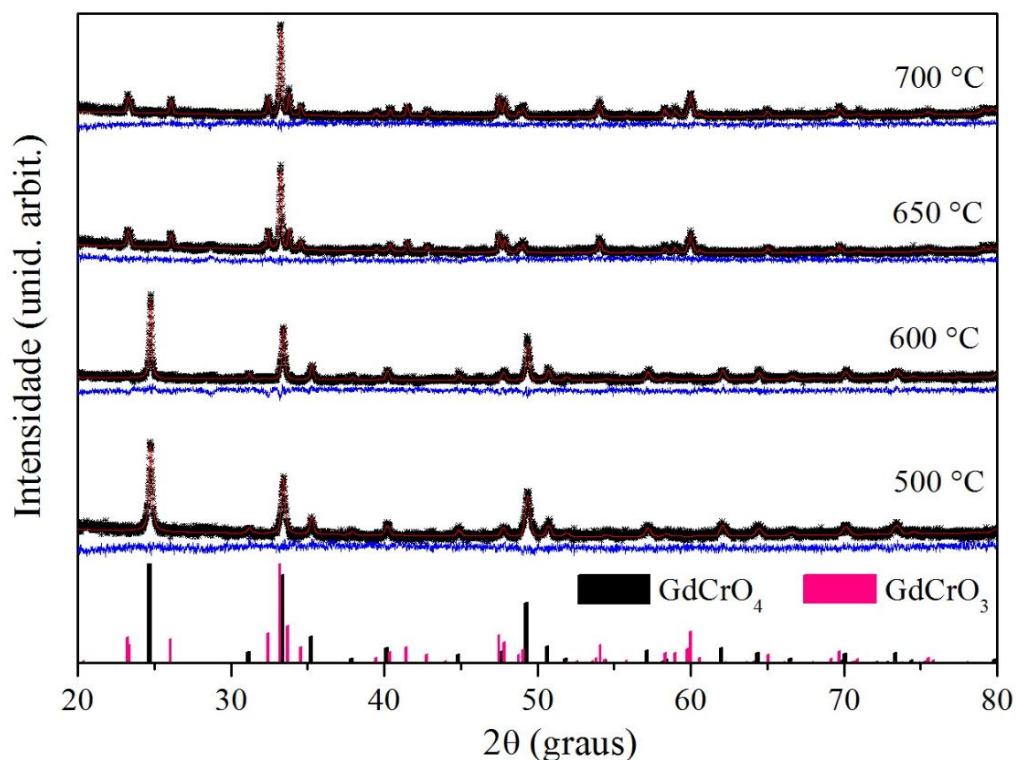


Figura 5.38 Padrões de DRX obtidas em temperatura ambiente para precursor DyCrO calcinadas forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. As barras verticais referem-se as cifs usadas do DyCrO_3 (ICSD 16505) e DyCrO_4 (ICSD 67716).

Tabela 5.11 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX do precursor DyCrO medido no forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
500	7,1384 (3)	7,1384 (3)	6,2695 (3)	319,479 (2)	1,01
#600	7,1419 (1)	7,1419 (1)	6,2808 (1)	320,372 (1)	1,14
*600	5,2669 (3)	5,5237 (4)	7,5554 (6)	219,814 (3)	1,14
700	5,2671 (4)	5,5236 (4)	7,5552 (6)	219,815 (3)	1,05

Referente a fase DyCrO₄ e * DyCrO₃.Figura 5.39 Padrões de DRX medidos em temperatura ambiente para precursor GdCrO calcinadas forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. As barras verticais referem-se as cifs usadas do GdCrO₃ (ICSD 9985) e GdCrO₄ (ICSD 51903).Tabela 5.12 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX do precursor GdCrO medido no forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
500	7,2021 (3)	7,2021 (3)	6,3141 (2)	327,522 (3)	1,22
600	7,2000 (4)	7,2000 (4)	6,3149 (4)	327,372 (3)	1,17
650	5,3125 (3)	5,5260 (4)	7,6042 (5)	223,243 (2)	1,08
700	5,3128 (3)	5,5278 (3)	7,6036 (5)	223,308 (2)	1,12

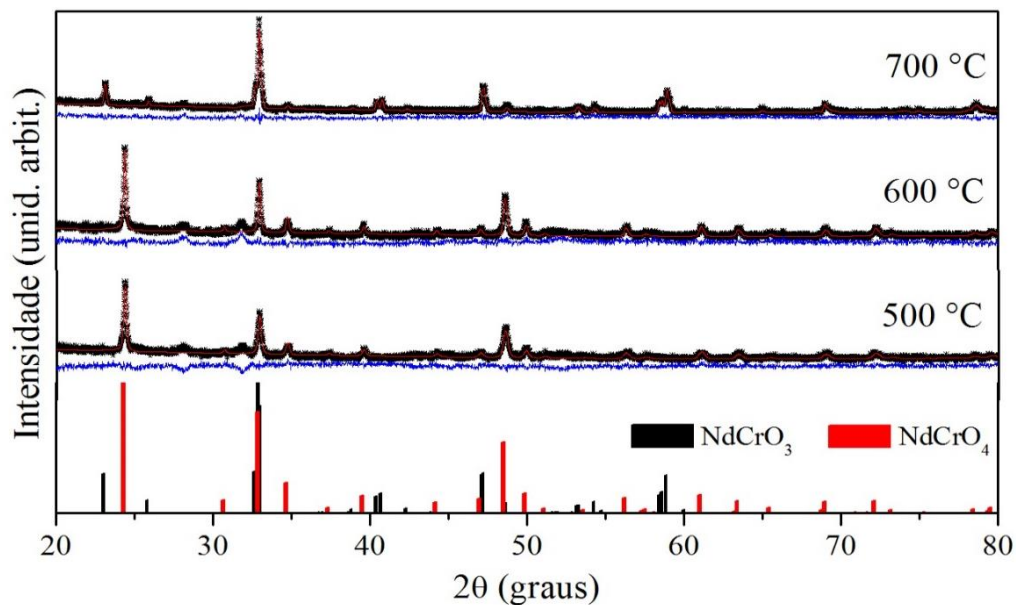


Figura 5.40 Padrões de DRX obtidos em temperatura ambiente para precursor NdCrO calcinadas forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. As barras verticais referem-se as cifs usadas do NdCrO₃ (ICSD 251098) e NdCrO₄ (ICSD 90461).

Tabela 5.13 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX do precursor NdCrO medido no forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
500	7,3079 (2)	7,3079 (2)	6,3992 (4)	341,758 (4)	1,12
600	7,3104 (3)	7,3104 (3)	6,3984 (2)	341,946 (2)	1,03
700	5,4849 (3)	7,6923 (5)	5,4205 (3)	228,707 (2)	1,06

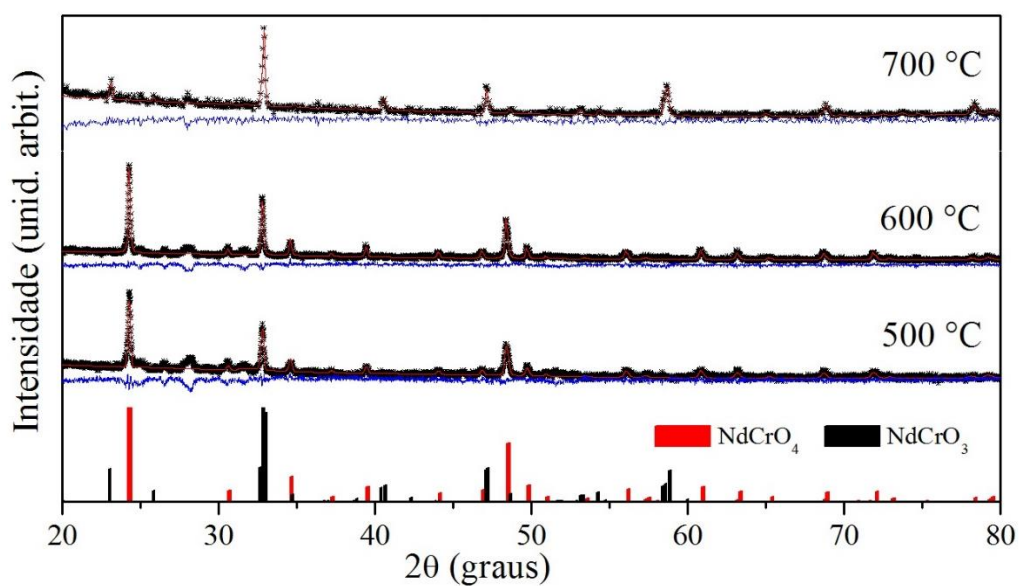


Figura 5.41 Padrões de DRX medidos em temperatura ambiente para precursor PrCrO calcinadas forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h. As barras verticais referem-se as cifs usadas do NdCrO₃ (ICSD 251098) e NdCrO₄ (ICSD 90461).

Tabela 5.14 Parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e volume (Vol.) extraídos do refinamento dos dados de DRX do precursor PrCrO medido no forno tipo mufla em diferentes temperaturas por 6 h.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	S _{Gof}
500	7,3389 (2)		6,4289 (3)	346,255 (6)	1,23
600	7,3363 (3)		6,4251 (3)	345,809 (3)	1,16
700	5,4508 (1)	5,4808 (2)	7,7168 (5)	230,537 (2)	1,01

Os valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária extraídos do refinamento dos dados de difração de raios X obtidos *ex situ* são mostrados nas Tabelas 5.11 a 5.14. Para as amostras DyCrO₄, GdCrO₄, NdCrO₄ e PrCrO₄ calcinadas em 500°C, o volume estimado via refinamento foi de 319.479, 327.522, 341.758 e 346.255 Å³, respectivamente. Para as amostras DyCrO₃, GdCrO₃, NdCrO₃ e PrCrO₃, onde o volume estimado via refinamento foi de 219.815, 223.308, 228.707 e 230.537 Å³, respectivamente. O aumento de volume observado com a mudança do metal de transição, tanto na fase TRCrO₄ e TRCrO₃, ocorre devido a diferença de raios iônicos do TR. Sendo que o raio iônico do Dy, Gd, Nd e Pr com valência 3+ é 1.027, 1.053, 1.109 e 1.126 Å, respectivamente [18]. Para todas os precursores é observado com a mudança da estrutura uma queda nos parâmetros de rede a qual está associada à larga diferença entre os parâmetros de rede das fases cristalinas envolvidas na transição (O₄→O₃). Os valores para fator de confiança (S_{Gof}) apresentados para cada amostra refinada nas tabelas mostram que foram obtidos bons ajustes. A diferença de temperatura de formação de fase para cada precursor varia de acordo com o tipo de medida de DRX e XAS realizada. Isso se deve ao gradiente de temperatura de cada forno e o modo de aquecimento.

5.3.5 Caracterização Magnética dos compostos TRCrO₄ e TRCrO₃

Para estudo das propriedades magnéticas, foram escolhidas algumas amostras obtidas via calcinação do precursor no forno tipo mufla. Para as amostras DyCrO₄ e GdCrO₄ foram usadas as amostras calcinadas em 500 °C durante 6 horas. Para NdCrO₄ e PrCrO₄ foram usadas as amostras calcinadas em 600 °C durante 6 horas. Para TRCrO₃ foram usadas as amostras calcinadas em 700 °C durante 6 horas. Na caracterização

magnética foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura no modo FC (*Field Colling*) e ZFC (*Zero Field Colling*). Medidas de magnetização em função do campo magnético também foram realizadas em diferentes temperaturas.

Na Figura 5.42 e 5.43 são apresentados as medidas da magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC (preto) e inverso da susceptibilidade (azul) e o ajuste linear (vermelho) obtidas com campo aplicado de 100 Oe para as amostras DyCrO₄ (Fig, 5.42) e GdCrO₄ (Fig, 5.43) calcinada a 500 °C por 6 h. Na região de mais alta temperatura é observado que as curvas ZFC-FC não se separam, conforme temperatura diminui ocorre a separação dessas curvas abaixo de 22 K. Abaixo dessa temperatura cada curva se comporta de modo diferente devido a transição do estado paramagnética (PM) para estado ferromagnético (FM). A temperatura de transição magnética (T_C) foram estimados através da derivada da curva FC, em torno de 22 e 19 K para as amostras DyCrO₄ e GdCrO₄, respectivamente. O ordenamento FM foi confirmado através do ajuste na região de alta temperatura no inverso da susceptibilidade com θ_w em torno de 8 e 9 K, respectivamente.

Nos *insets* das Figuras 5.42 e 5.43 são evidenciadas as transições mais fracas, na região de baixa temperatura, $T_{SG}^{Dy,Gd} = 7$ K para as amostras DyCrO₄ e GdCrO₄. Na literatura este fato tem sido associada a transição do tipo *spin glass* (T_{SG}) devido à forte competição entre as interações FM e AFM nesta faixa de temperatura [9,111]. Os dados conhecidos na literatura mostram duas transições consecutivas para o composto DyCrO₄, uma transição paramagnética para ferromagnética em torno de 23 K e outra transição ferromagnética para antiferromagnética em torno de 21 K [111]. No entanto, os resultados de difração de nêutrons revelam que DyCrO₄ exibe uma transição de FM única abaixo 23 K com ambos o Cr⁵⁺ e Dy³⁺ momentos de spin alinhar colinear ao longo do b eixo e as interações magnéticas entre Cr⁵⁺ e Dy³⁺ momentos são os principais responsáveis por esta transição FM [2,112].

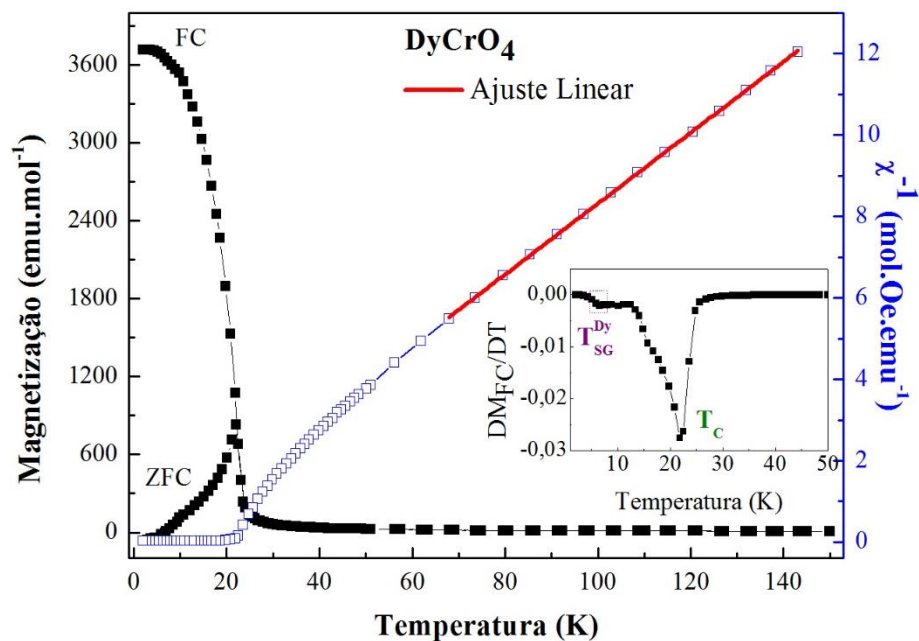


Figura 5.42 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC sob ação de um campo magnético externo de 100 Oe para a amostra DyCrO_4 calcinadas em 500 °C durante 6 horas. O inset da figura mostra a derivada da curva FC (DM/DT).

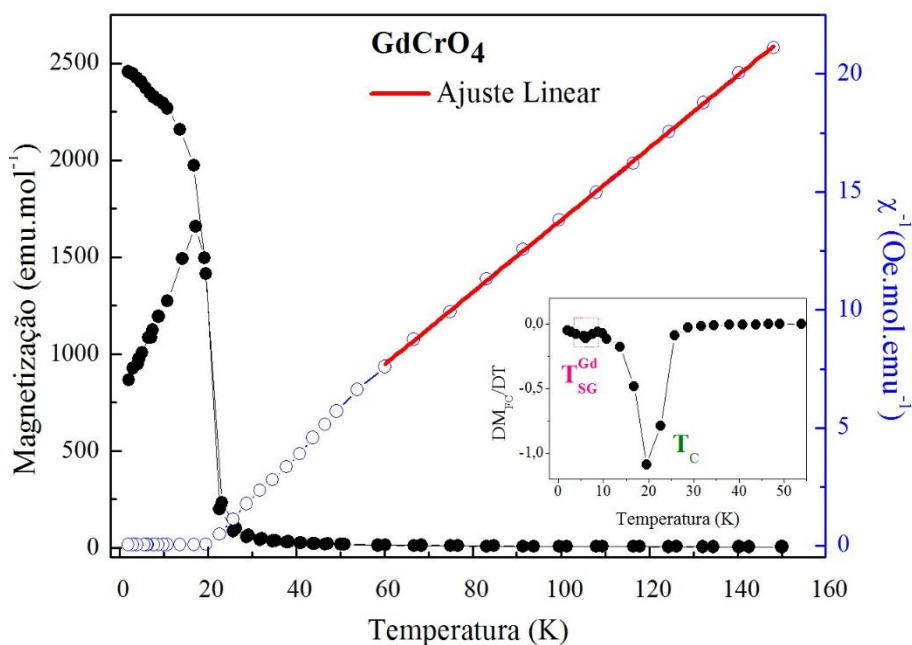


Figura 5.43 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para amostra GdCrO_4 calcinada em 500 °C durante 6h. O detalhe mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM/DT).

Nas Figuras 5.44 e 5.45 são mostrados as medidas da magnetização em função da temperatura no modo ZFC- FC e inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) para a amostra NdCrO_4 e

PrCrO_4 calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Os resultados mostram um ordenamento antiferromagnético para essas duas amostras, confirmado com o ajuste nesta região. O inverso da susceptibilidade mostra um comportamento linear acima de 40 K, obedecendo a lei de Curie-Weiss. Para amostra NdCrO_4 a temperatura de transição não é definida no intervalo de temperatura medido. Esse resultado está de acordo com o apresentados por E. Jimenez et al, onde o ordenamento antiferromagnético foi observado nesta amostra e uma temperatura de transição magnética abaixo de 2 K foi estimada [90]. Os resultados experimentais mostram que a amostra PrCrO_4 obedece a lei de Curie Weiss acima de 60 K. Conforme a temperatura diminui é observado o aumento abrupto da magnetização em torno de 7 K. Esse aumento da magnetização tem sido reportado na literatura para os compostos TRCrO_4 isoestruturais, dizendo que esse aumento abrupto pode ser devido a presença de interações ferromagnéticas na subrede Cr^{5+} [85]. Quando a temperatura diminui, as interações AFM de supertroca $\text{Pr}^{3+}\text{-O-Cr}^{5+}$ e $\text{Pr}^{3+}\text{-O-Pr}^{3+}$ tornar-se atuantes, dando origem a um máximo na magnetização [85].

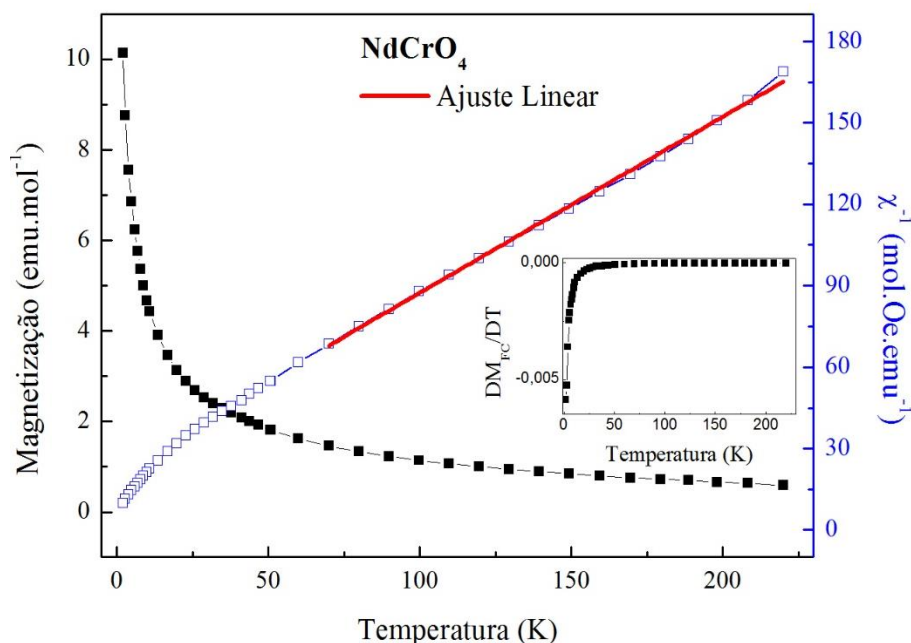


Figura 5.44 Curva de magnetização em função da temperatura no modo FC sob ação de um campo magnético externo de 100 Oe para a amostra NdCrO_4 calcinada em $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6h. O detalhe mostra a derivada da curva FC em função da temperatura ($\text{DM}_{\text{FC}}/\text{DT}$).

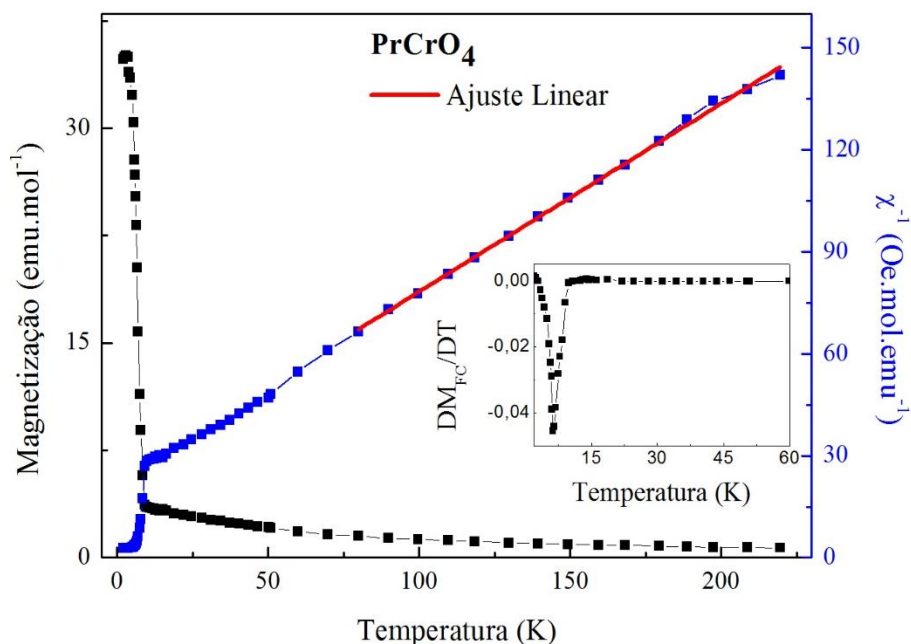


Figura 5.45 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para a amostra PrCrO_4 calcinada em 600 °C durante 6h. O inset da Fig. mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM_{FC}/DT).

Para as amostras DyCrO_3 , GdCrO_3 , NdCrO_3 e PrCrO_3 calcinadas em 700°C durante 6 horas, as medidas da magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC e o inverso da susceptibilidade (dados em azul) são mostrados nas Figuras 5.46, 5.47, 5.48 e 5.49, respectivamente. Os resultados mostram um ordenamento predominante antiferromagnético, confirmado através do ajuste na região linear do inverso da susceptibilidade. Duas transições AFM são observadas nessas medidas, as quais foram chamadas T_{N1} e T_{N2} . Para a amostra DyCrO_3 $T_{N1} = 138$ K e T_{N2} em torno de 6 K, já para amostra GdCrO_3 os valores estimados foram $T_{N1} = 147$ e $T_{N2} = 10$ K. Para a amostra NdCrO_3 $T_{N1} = 225$ K e T_{N2} em torno de 10 K, já para amostra PrCrO_3 os valores estimados foram $T_{N1} = 240$ e $T_{N2} = 19$ K. De acordo com a literatura essas transições ocorrem devido a interação dos íons Cr^{3+} ser mais forte para mais altas temperaturas (T_{N1}), e com o resfriamento os spins do Dy^{3+} e Gd^{3+} passam a se ordenar e contribuir para a magnetização (T_{N2}) [38,40,113,114]. Para amostra NdCrO_3 , em particular, é observado um comportamento incomum na curva FC, devido um aumento abrupto da magnetização entre T_{N1} e T_{N2} , como pode ser visto na Fig. 5.48. O pico em torno de 33 K vem sendo relatado na literatura como uma transição de reorientação de spin (T_{RS}) associada aos momentos magnéticos dos íons de Nd^{3+} e Cr^{3+} . Na literatura o pico referente a T_{RS} tem sido observado em torno de 37 K [39,40]. Para amostra DyCrO_3 é observado uma grande separação das

curvas ZFC-FC abaixo de T_{N1} , que foi relatado a presença de ferromagnetismo fraco nestas amostras devido ao AFM *canting* dos spins Cr^{3+} [40].

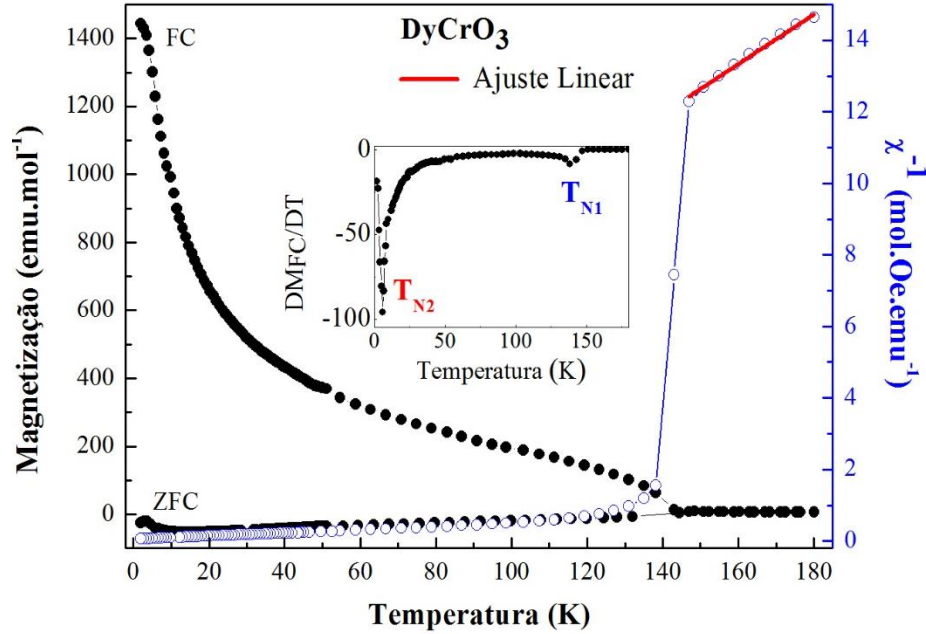


Figura 5.46 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC sob ação de um campo magnético externo de 100 Oe para a amostra DyCrO_3 calcinadas em 700 °C durante 6h. O detalhe da figura mostra derivada da curva FC (DM/DT).

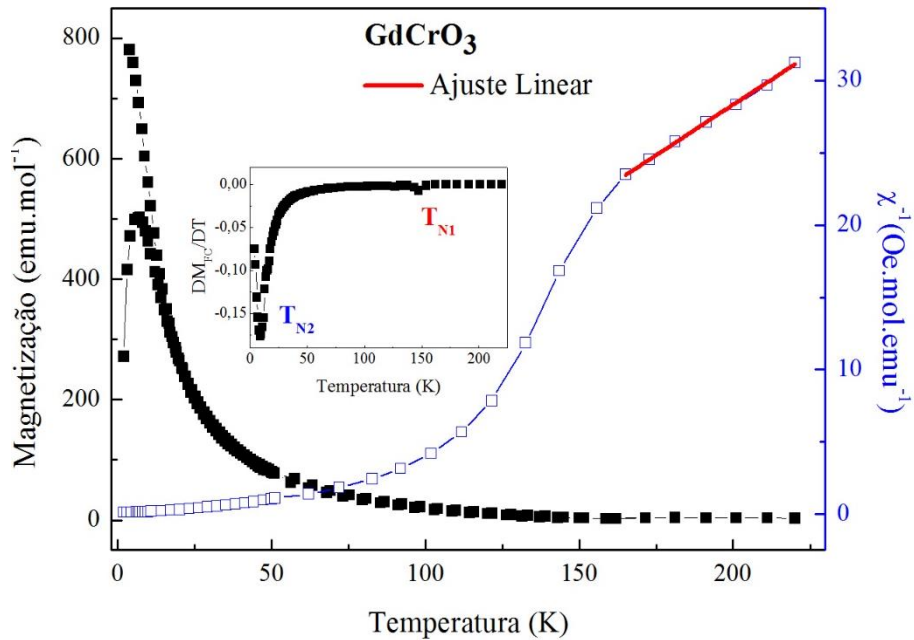


Figura 5.47 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para a amostra GdCrO_3 calcinada a 700 °C durante 6h. O detalhe mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM/DT).

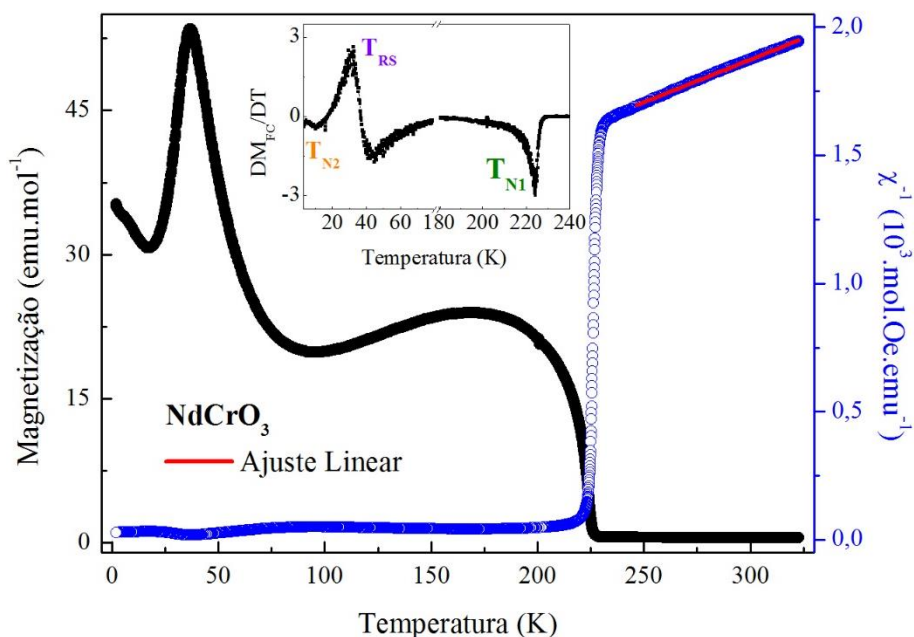


Figura 5.48 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para a amostra NdCrO_3 calcinada em 700 °C durante 6h.

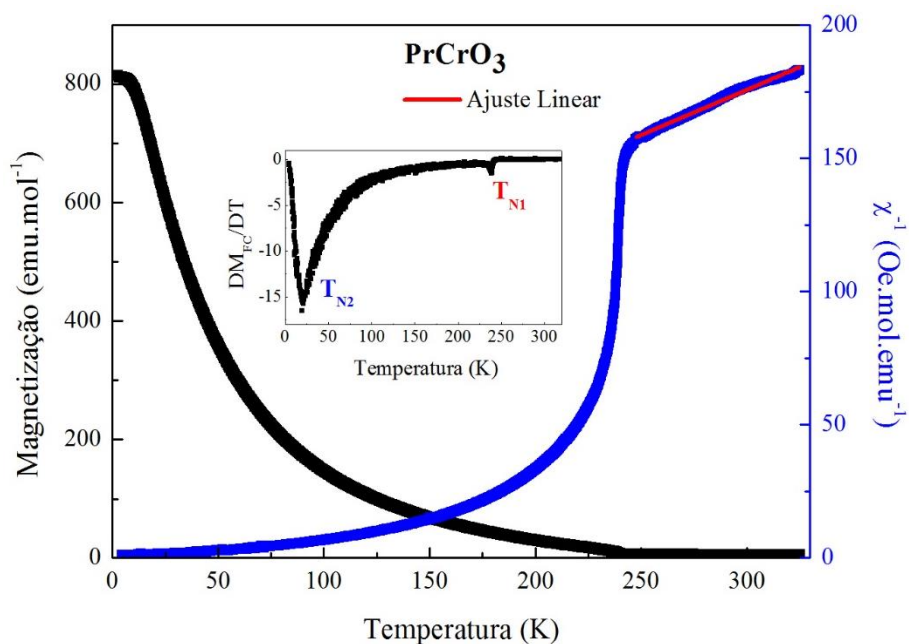


Figura 5.49 Curvas de magnetização em função da temperatura no modo FC sob ação de um campo externo de 100 Oe para a amostra PrCrO_3 calcinada em 700 °C durante 6h. O detalhe mostra a derivada da curva FC em função da temperatura (DM/DT).

Para as medidas de magnetização em função da temperatura em todas as amostras apresentadas acima segue acompanhado o gráfico do inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) para cada medida no modo FC. Os resultados mostram um comportamento linear na região de alta temperatura na curva do χ^{-1} vs T, o que indica que todos estes materiais seguem a lei de

Curie-Weiss (equação 2.15) com estado paramagnética acima T_{N1} . As amostras estudadas nesta seção, $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$, onde $\text{TR}^{3+} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Nd}$ e Pr , e o cromo pode apresentar valência Cr^{5+} e Cr^{3+} , contam elétrons desemparelhados nas últimas camadas $4f$ e $3d$ respectivamente, isso faz com que a resposta magnética dessas amostras ocorram devido a contribuição dos íons terras raras e o metal de transição Cr. Deste modo, o momento efetivo teórico (μ_{the}) para estes compostos foi determinado considerando todos os íons magnéticos presentes em cada amostra, deste modo:

$$\mu_{\text{the}} = \sqrt{(\mu_{\text{RT}^{3+}})^2 + (\mu_{\text{Cr}^{3+ \text{ ou } 5+}})^2} \quad (5.2)$$

Na Tabela 5.15 são mostrados os valores dos momentos efetivos teóricos e experimentais, os valores da temperatura de Curie-Weiss (θ_w) e temperatura de transição magnética, T_N para transição AFM e T_C para transição FM, para as amostras do sistema $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$.

Tabela 5.15 Momento magnético observado (μ_{exp}) e teórico (μ_{the}), Constante de Weiss (θ_{CW}), Temperatura de Curie e Néel ($T_{\text{C,N}}$) para as amostras $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$.

Amostra	$\mu_{\text{exp}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{the}} (\mu_B)$	$\theta_w (\text{K})$	$T_{\text{C,N}} (\text{K})$
DyCrO₄	9,8	10,7	8	$T_C = 22$
DyCrO₃	10,7	11,3	-32	$T_{N1} = 138; T_{N2} = 6$
GdCrO₄	7,23	8,12	9	$T_C = 19$
GdCrO₃	7,57	8,83	-3	$T_{N1} = 147; T_{N2} = 10$
NdCrO₄	3,51	4,01	-35	--
NdCrO₃	5,02	5,29	-263	$T_{N1} = 225; T_{N2} = 10$
PrCrO₄	3,81	3,97	-41	$T_{N1} = 6,5$
PrCrO₃	4,95	5,27	-217	$T_{N1} = 240; T_{N2} = 19$

Os valores negativos de θ_w para as amostras DyCrO_3 , GdCrO_3 , NdCrO_4 , NdCrO_3 , PrCrO_4 e PrCrO_3 , sugerem predominância de interações de troca antiferromagnéticas. Os compostos $\text{TRCrO}_{3+\gamma}$ exibem uma série de transições magnéticas devido às interações entre $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{TR}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{TR}^{3+}$ e $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{TR}^{3+}$. A temperatura de transição magnética são grandemente afetadas pelo raio iônico dos íons terras-raras e aumenta linearmente com o raio iônico, por causa do aumento da distorção da rede cristalina e a redução das distâncias da $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ [115]. Logo abaixo de T_{N1} a interação $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ são dominantes, conforme a temperatura reduz, as interações $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{TR}^{3+}$ são os dominantes. Enquanto que as interações $\text{TR}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{TR}^{3+}$ só correm em temperaturas próximas no hélio líquido. Os spins dos diferentes íons TR^{3+} e Cr^{3+} interagem antiparalela mente através do mecanismo

supertroca e dão origem ao ordenamento antiferromagnético [115]. Já para as amostras DyCrO_4 e GdCrO_4 os valores positivos de θ_w indicam interações de troca ferromagnéticas, que ocorrem devido as interações $\text{Cr}^{5+}\text{-O-Cr}^{5+}$. Essa interação ocorre devido a estrutura tetragonal reduzir o ângulo entre os íons Cr, favorecer o ordenamento FM [9]. As transição FM e AFM observada para as amostras obtidas estão em bom acordo com os dados conhecidos na literatura, assim como os valores do momento efetivo e constante de Weiss [9,39,40,42,54,86,88,90,111,116].

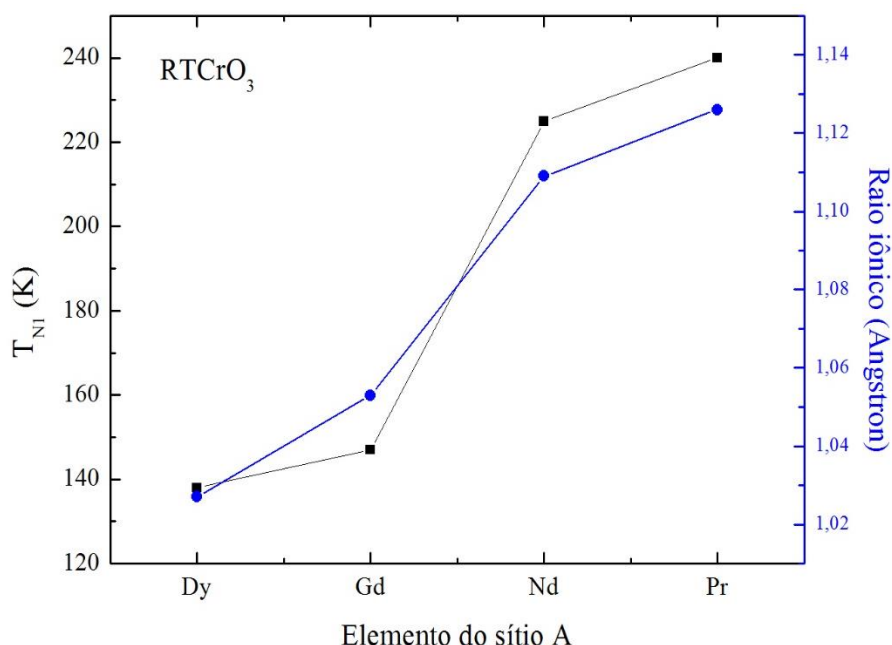


Figura 5.50 Dependência da T_{N1} e raio iônico com o elemento terra rara para as amostras RTCrO_3 . Os dados foram retiradas da Tabela anterior 5.15. As linhas são guias para os olhos.

Medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs H) foram obtidas em diferentes temperaturas para as amostras TRCrO_4 . A Figura 5.51 (a) e Figura 5.52 (a) mostram os resultados para as amostra DyCrO_4 e GdCrO_4 , respectivamente. Os resultados indicam um comportamento semelhante ao das medidas de ZFC-FC para estas amostras. A medida obtida em 5 K se assemelha ao comportamento de um composto ferromagnético, ou seja, a histerese magnética existe abaixo da temperatura de transição magnética 22 K para DyCrO_4 e 19 K para GdCrO_4 . Para as M vs H obtidas em 100 K, bem acima da T_C , o comportamento linear da curva indica o caráter paramagnético. A Figura 5.53 (a) e Figura 5.54 (a) mostram os resultados para as amostra NdCrO_4 e PrCrO_4 , respectivamente. Para as medidas obtidas em 5 K é observado um comportamento linear das curvas, assim como em materiais AFM, confirmando as análises das medidas de M vs T . Para a amostra PrCrO_4 é

observado na região de baixo campo uma pequeno laço de histerese nas medidas coletadas em 5 e 50 K. Isso tem sido associado na literatura a uma componente ferromagnética fraca originada na subrede Cr^{5+} , que é reorientado pela anisotropia do TR a temperaturas mais baixas, em que o composto se comporta como antiferromagnético [117]. Para as medidas coletada em 200 K para ambas amostra e 50 K para amostra NdCrO_4 , a curva se comporta de modo linear paramagnético.

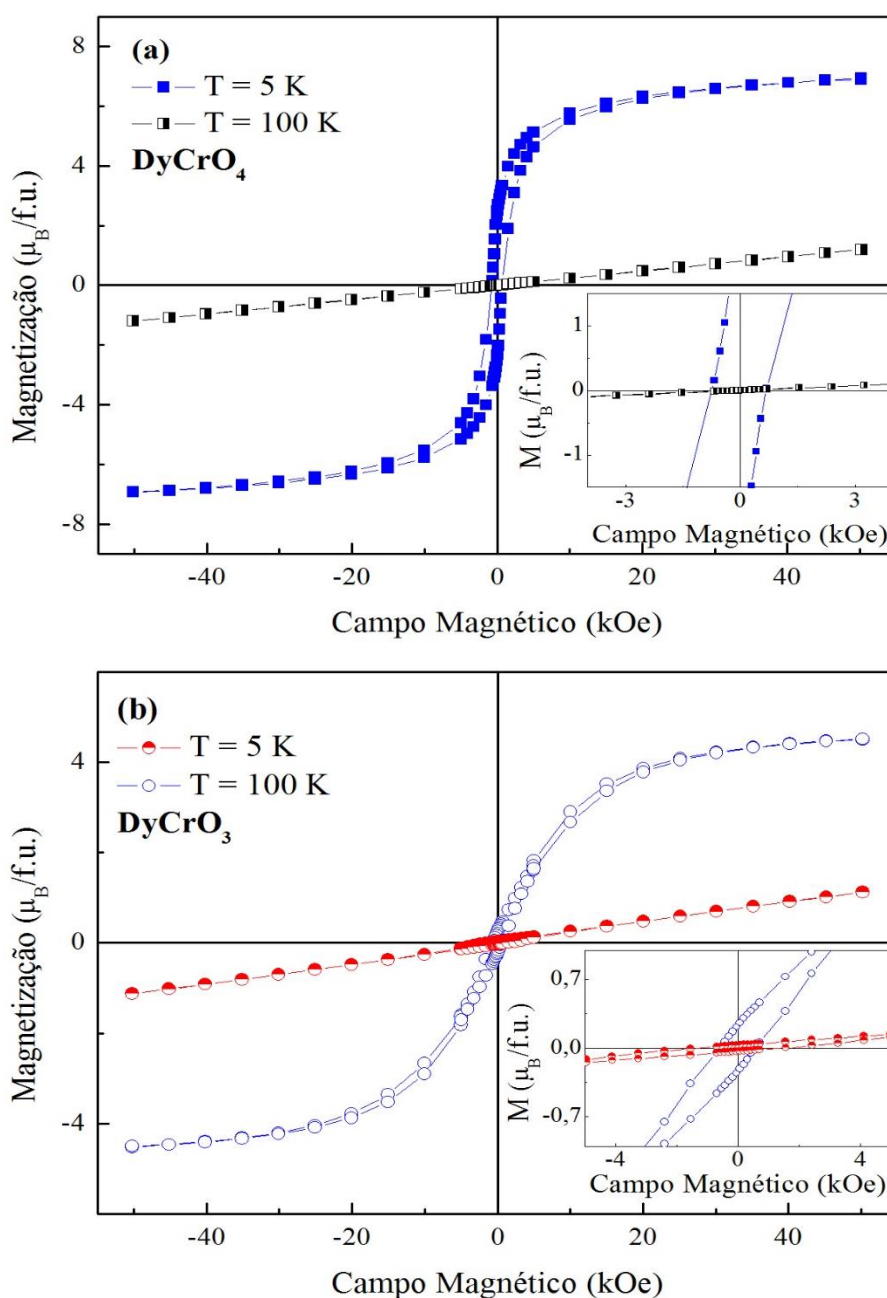


Figura 5.51 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (MvsH) obtidas a 5 e 100 K para amostras DyCrO_4 e DyCrO_3 calcinadas a 500 e 700 °C por 6h, respectivamente. O *inset* das figuras mostram a ampliação da região de baixo campo.

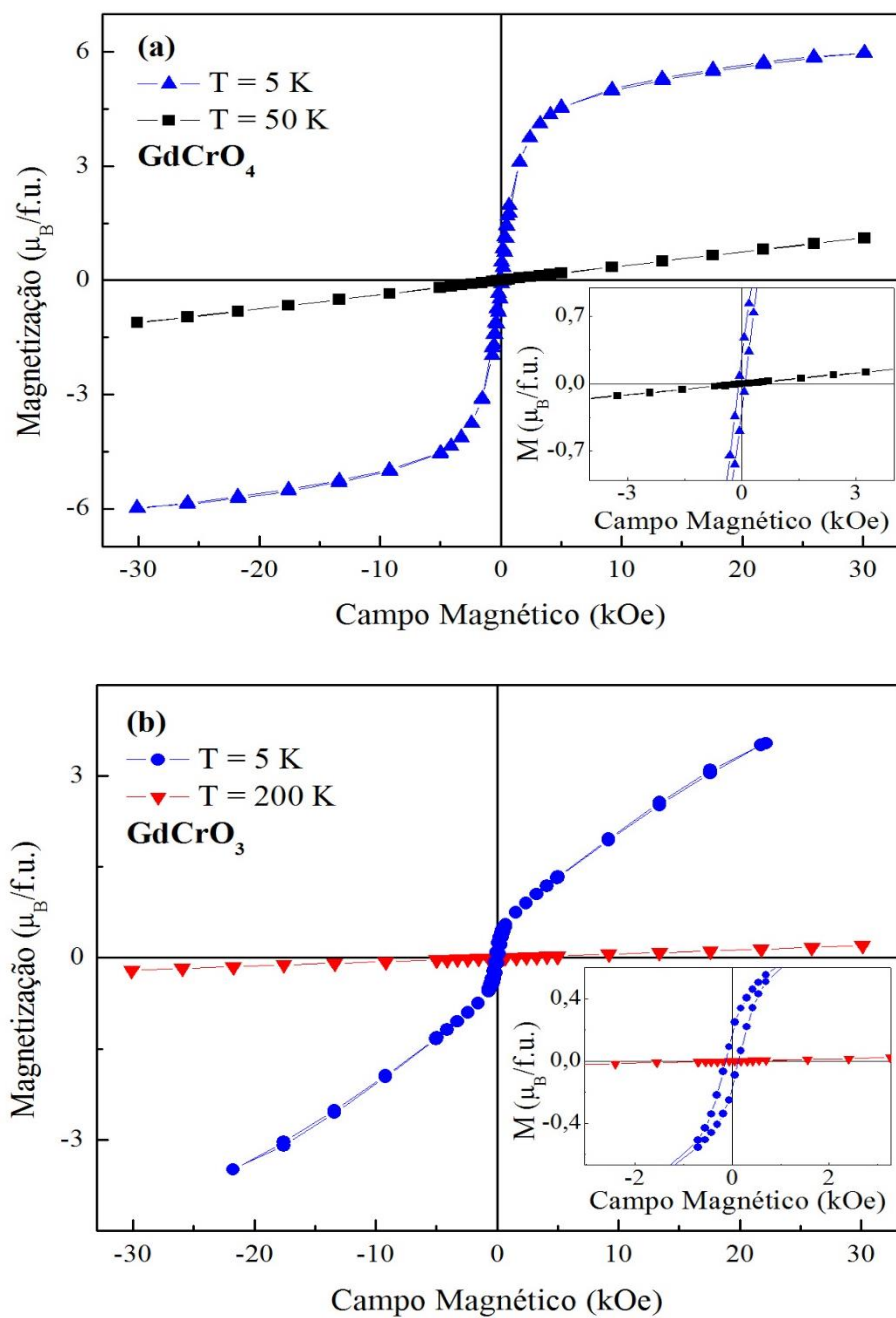


Figura 5.52 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (MvsH) obtidas a 5, 50 e 200 K para amostras GdCrO_4 e GdCrO_3 calcinadas a 500 e 700 °C por 6h, respectivamente. O *inset* das figuras mostram a ampliação da região de baixo campo.

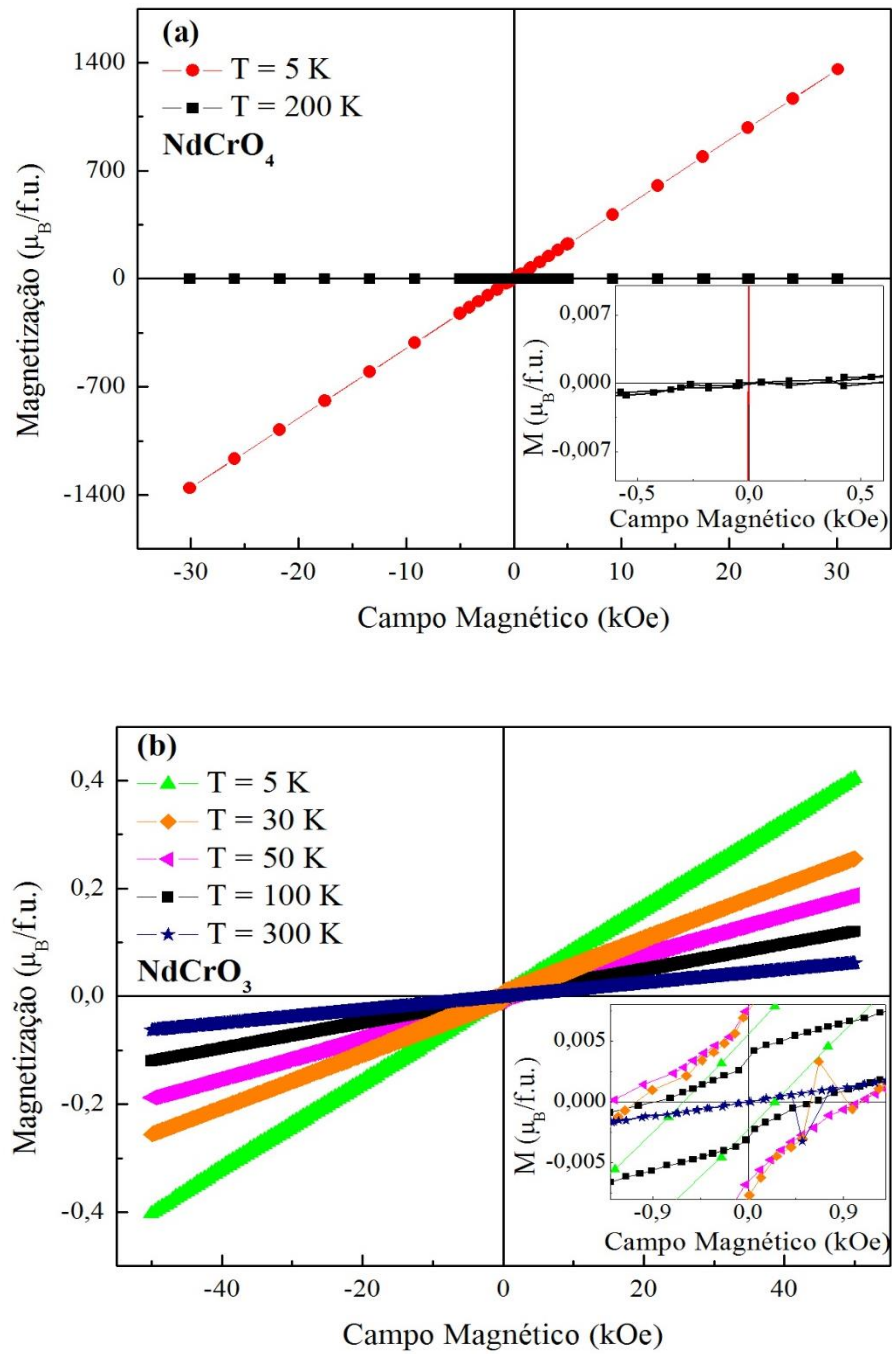


Figura 5.53 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) obtidas a 5 e 100 K (inset) para as amostras $NdCrO_4$ e $NdCrO_3$ calcinadas a 600 e 700 °C por 6h, respectivamente. O *inset* das figuras mostram a ampliação da região de baixo campo.

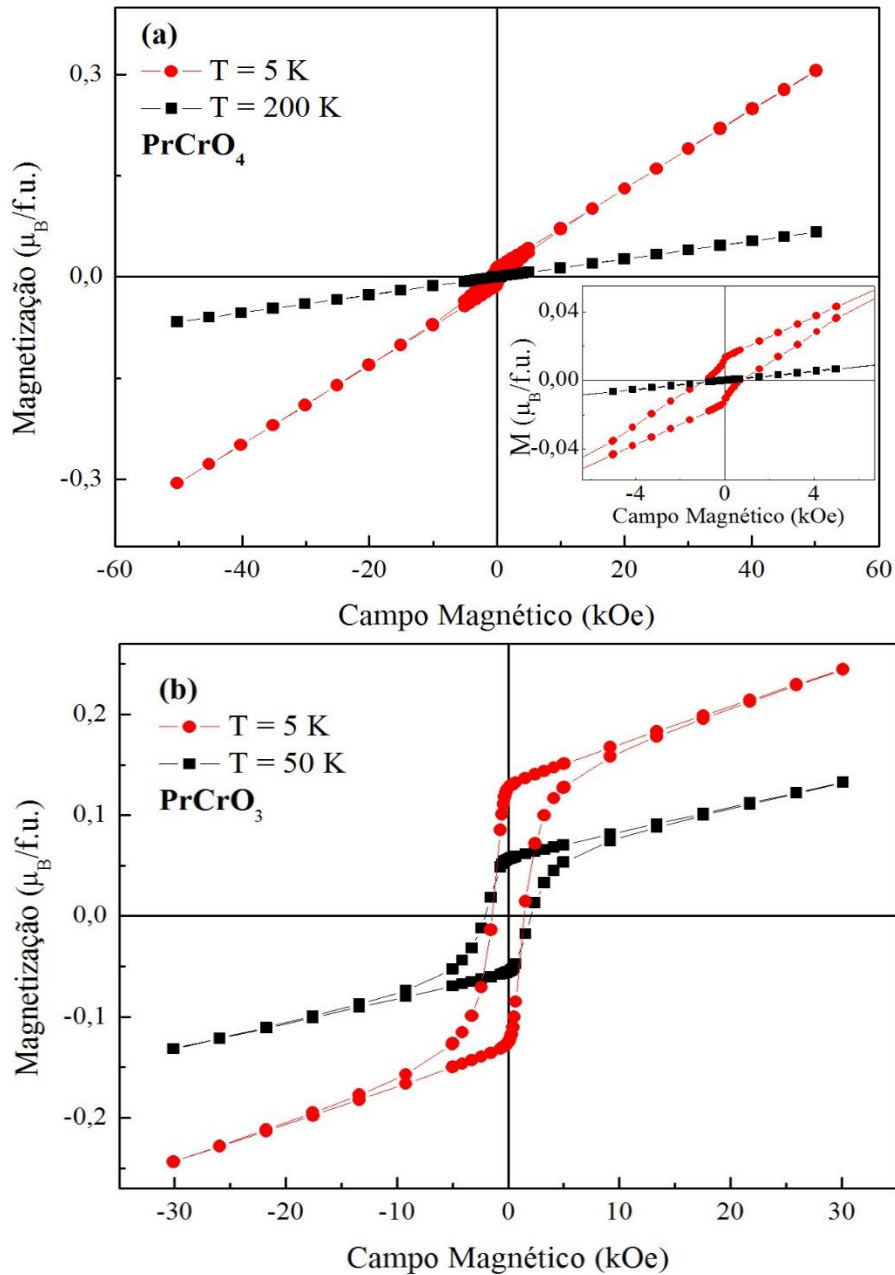


Figura 5.54 Curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) obtidas a 5 e 100 K (*inset*) para amostras PrCrO_4 e PrCrO_3 calcinadas a 600 e 700 °C por 6h, respectivamente.

Para o conjunto de amostra TRCrO_3 foram realizadas medias de magnetização em função do campo magnético (M vs H) em diferentes temperaturas. A Figura 5.51 (b) e Figura 5.52 (b) mostram os resultados para as amostra DyCrO_3 e GdCrO_3 , respectivamente. Para as medidas em baixa temperatura, 5 K, pode-se observar uma contribuição AFM a partir da subrede do Cr^{3+} e um sinal paramagnético forte da subrede Dy^{3+} e Gd^{3+} . O AFM do tipo *canting* nos compostos perovskitas faz com que haja uma

contribuição ferromagnética fraca devido a inclinação das subredes do Cr^{3+} [113,118]. Este fato é evidenciada pelo comportamento histerético evidente a baixo campo aplicado, como mostrado na *inset* da Figura 5.51 (b). A medida que a temperatura aumenta, acima de T_{N1} , o estado paramagnético é observado e a curva é linear. A Figura 5.53 (b) e Figura 5.54 (b) mostram os resultados para as amostras NdCrO_3 e PrCrO_3 , respectivamente. Para amostra PrCrO_3 as curvas de M vs H foram realizadas em 5 e 50 K. Para as medidas não é observado uma saturação das curvas devido ao ordenamento antiferromagnético predominante, e para regiões de baixo campo magnético está presente uma contribuição ferromagnética, evidente no laço de histerese.

Para amostra NdCrO_3 as curvas de M vs H foram realizadas em várias temperaturas devido o comportamento incomum da medida de magnetização em função da temperatura no modo FC (Fig. 5.53 b). Para as medidas realizadas abaixo de T_{N1} , não é observado uma saturação das curvas devido ao ordenamento antiferromagnético predominante, e para regiões de baixo campo magnético está presente uma pequena contribuição ferromagnética. Tem sido observado que para as estruturas de camadas magnéticas, a interação de troca entre uma fase antiferromagnética e uma ferromagnética ou ferrimagnéticas geram uma anisotropia unidirecional e/ou um aumento da coercividade, onde um deslocamento ao longo do eixo do campo magnético aplicado no ciclo de histerese de uma fraca fase magnética pode ser causada pelo comportamento rígido da magnetização. Este fenômeno é chamado de Exchange Bias (EB) [119,120].

De acordo com as curvas de M vs H da amostra NdCrO_3 e, como mostrado na *inset* da Fig. 5.53 (b), o ciclo de histerese é claramente assimétrica, e exibe o comportamento típico de Exchange Bias, apresentando um deslocamento horizontalmente para o lado esquerdo mais evidente nas medidas feitas em mais baixa temperatura. O campo de Exchange Bias (H_{ex}) foi calculado pela média da coercividade positiva e negativa [40]. Os valores encontrados para H_{ex} para as medidas feitas em 5, 30, 50, 100 e 300 K foram 175, 0, 118, 102 e 0 Oe. De acordo com as definições, a amostra NdCrO_3 apresenta o efeito de EB mais forte para as medidas em mais baixa temperatura. Conforme a temperatura aumenta o efeito EB diminui. Para medida feita em 30 K é observado que o H_{ex} praticamente desaparece. Recentemente, este mesmo efeito de EB foi relatado no trabalho de A. Indra et al (2016), explica que o efeito EB abaixo T_{RS} provavelmente aparece devido ao mecanismo de fixação na interface entre as camadas ordenadas de Cr e Nd [39,46].

6 Conclusões

Resultados de difração de raios X (DRX) aliados aos de refinamento Rietveld confirmaram a formação das fases cristalinas das amostras estudadas neste trabalho mostrando que o método da coprecipitação se mostrou eficaz para obtenção de todos os sistemas $(Y,TR)CrO_{3+\gamma}$ ($TR = Dy, Gd, Nd$ e Pr e $\gamma = 0$ ou 1) e $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Para a série de amostras $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) foi observado através dos dados de DRX a manutenção da estrutura ortorrômbica do $YFeO_3$, em fase única, para todas as concentrações de Cr inseridas na estrutura. Nós temos observado também uma redução nos parâmetros de rede e volume da célula com o aumento de Cr na estrutura devido à diferença de raio iônico do Fe e do Cr. As medidas de XANES realizadas em temperatura ambiente na borda K do Cr e do Fe indicam que as amostras apresentam valências mistas destes íons, $2+$ e $3+$. As medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura para as amostras da série $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($0,5 \leq x \leq 1$) apresentam ordenamento antiferromagnético acompanhado de um ferromagnetismo fraco. Nestas amostras é nítida a dependência da T_N com concentração de Fe na estrutura, com T_N em 137, 140 e 171 K, para as amostras com $x = 1$, $x = 0,9$ e $x = 0,7$, respectivamente. O fenômeno de magnetização reversa foi observado para a amostra $YFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$, e os resultados mostram que este fenômeno tem forte dependência com o campo aplicado. Além disso, os resultados de magnetização em função da temperatura mostram que acima da temperatura de transição magnética as amostras não obedecem a lei de Curie-Weiss indicando que nessas amostras existem valências mistas dos íons metálicos confirmados pelos resultados de XANES.

As medidas de DRX *in situ* em função da temperatura no material precursor dos compostos $(Y,TR)CrO_{3+\gamma}$ ($TR = Dy, Gd, Nd$ e Pr e $\gamma = 0$ ou 1) mostraram a formação da fase de $(Y,TR)CrO_4$ com estrutura tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$ com sequência de uma transição para a fase do tipo perovskita $(Y,TR)CrO_3$ que possui estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$. Estes resultados foram confirmados também através de medidas XANES *in situ* em função da temperatura na borda K do Cr. Nesses resultados foi possível observar uma mudança significativa no perfil XANES, assim como, nos

deslocamentos da borda devido a mudança do estado de oxidação Cr^{5+} (TR, YCrO_4) para o estado de oxidação Cr^{3+} (TR, YCrO_3). Esses resultados também mostraram que a temperatura de formação dos compostos e transição de fase mudam de acordo com o íon Y ou TR. Sendo que para os precursores com Nd e Pr foi detectado que a temperatura de formação e transição foi maior do que para os demais íons.

As medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura indicam um ordenamento ferromagnético para as amostras YCrO_4 , DyCrO_4 , e GdCrO_4 calcinadas em 500°C por 6 horas com temperaturas de transição magnética de 8,5, 23 e 19 K, e Θ_{c-w} em torno de 9, 8 e 9 K, respectivamente. Para as amostras $(\text{Nd}, \text{Pr})\text{CrO}_4$ calcinadas nas mesmas condições foi observado um ordenamento antiferromagnético, sendo que para NdCrO_4 a T_N está abaixo de 2 K e para PrCrO_4 é em torno de 6,5 K. Este ordenamento AFM foi observado através do ajuste linear na região acima de T_N onde os valores de Θ_{c-w} para as amostras $(\text{Nd}, \text{Pr})\text{CrO}_4$ foi de -35 e -41 K, respectivamente. Já para os sistemas $(\text{Dy}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Pr})\text{CrO}_3$ as amostras apresentaram ordenamento antiferromagnético predominantes, geralmente com duas transições T_{N1} e T_{N2} . Para a amostra DyCrO_3 $T_{N1} = 138$ K e T_{N2} em torno de 6 K, já para amostra GdCrO_3 os valores estimados foram $T_{N1} = 147$ e $T_{N2} = 10$ K. Para a amostra NdCrO_3 $T_{N1} = 225$ K e T_{N2} em torno de 10 K, já para amostra PrCrO_3 os valores estimados foram $T_{N1} = 240$ e $T_{N2} = 19$ K. Sendo que essas transições, em alta temperatura (T_{N1}) ocorre devido a interação dos íons Cr^{3+} - Cr^{3+} e a transição em baixa temperatura (T_{N2}) devido as interações entre os íons terras raras.

As medidas de magnetização em função do campo magnético obtidas em baixa temperatura (abaixo de T_{N1}) para as amostras $(\text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Pr})\text{CrO}_3$ mostram um comportamento linear na região de alto campo, típico de materiais antiferromagnético. Porém, na região de baixo campo um pequeno laço de histerese é observado em todas as amostras. Isso porque essas amostras apresentam um antiferromagnetismo *canting*, que gera uma componente ferromagnética que é mais evidente em baixos campos. As medidas de magnetização em função do campo realizadas em diferentes temperaturas para amostra NdCrO_3 foi observado o fenômeno de Exchange Bias, sendo que o valor de campo coercivo diminui com o aumento da temperatura de medida.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Como perspectivas, ressalto a continuidade na caracterização magnética, incluindo medidas de magnetização em função do campo e da temperatura para todas as amostras em estudo deste trabalho, já que os resultados apresentados foram feitos apenas para algumas amostras. Realizar medidas de M_{vsT} e M_{vsH} em alta temperatura para amostras com transição acima da temperatura ambiente. Fazer um estudo da estrutura local a partir do espectro de EXAFS para as amostras que foram realizadas este tipo de medida, afim de determinar a distância dos primeiros vizinhos e o número de coordenação. Preparar amostras com substituição nos sítios A e B dos compostos tipo zircônia e perovskitas obtidos neste trabalho e estudar os efeitos. Realizar medidas magnetização em função da temperatura com diferentes campos e medidas de magnetização em função do campo com diferentes temperaturas para a amostra $NdCrO_3$ para estudar o efeito de EB.

Apêndice I

Trabalhos publicados

DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.02.029

F. A. Fabian, P. P. Pedra, K. O. Moura, J. G. S. Duque and C. T. Meneses. Reversal magnetization dependence with the Cr and Fe oxidation states in $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 408, 94–98, 2016.

DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.12.00.

F.A. Fabian, P. P. Pedra, J.L.S. Filho, J.G.S. Duque, C.T. Meneses. Synthesis and characterization of $\text{La}(\text{Cr,Fe,Mn})\text{O}_3$ nanoparticles obtained by co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 379, 80–83, 2015.

F.A. Fabian, J. R. JESUS, P.P. PEDRA, J.G.S. DUQUE and C.T. MENESES. Structural and Magnetic characterization of compounds $\text{Y}(\text{Cr,Fe})\text{O}_3$ obtained by co-precipitation method. Fortaleza. International Symposium on Crystallography:100 years of History, 2014.

F. A. Fabian; P.P. Pedra; J. R. Jesus; J.G.S. Duque; C.T. Meneses. Caracterização estrutural e magnetica do sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1$) obtido via co-precipitação In: XVII Encontro Sergipano de Física, 2013.

F. A. Fabian; P.P. Pedra; R.J.S. Lima; J.G.S. Duque; C.T. Meneses. Synthesis and characterization of systems LaMTO_3 ($\text{MT} = \text{Cr, Fe and Mn}$) obtained by a sucrose-based route. X Latin american workshop on magnetism, magnetic materials and their applications, 2013, Buenos Aires-Argentina.

Em preparação e/ou processo de submissão

F. A. Fabian, K. O. Moura, C. C. S. Barbosa, F. Garcia, J. G. S Duque and C. T Meneses. Structural and Magnetic Phase Transition in $\text{YCrO}_{3+\gamma}$ Compounds. (processo de submissão).

F. A. Fabian, E. B. Peixoto, J. G. S Duque and C. T Meneses. Structural and Magnetic characterization of RTCrO_4 compounds. (em preparação).

Referências

- [1] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, Properties and applications of perovskite-type oxides, Marcel Dekker INC, New York, 1993.
- [2] Y.W. Long, Q. Huang, L.X. Yang, Y. Yu, Y.X. Lv, J.W. Lynn, Y. Chen, C.Q. Jin, Low-temperature neutron diffraction study of the crystal and magnetic phase transitions in DyCrO_4 , J. Magn. Mater. 322 (2010) 1912–1916. doi:10.1016/j.jmmm.2010.01.006.
- [3] A.K. Kundu, Magnetic Perovskites, Springer India, New Delhi, 2016. doi:10.1007/978-81-322-2761-8.
- [4] J.F. Scott, Applications of Modern Ferroelectrics, Science (80-.). 315 (2007) 954–959. doi:10.1126/science.1129564.
- [5] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, Nature. 442 (2006) 759–765. doi:10.1038/nature05023.
- [6] R.E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, Nature. 358 (1992) 136–138. doi:10.1038/358136a0.
- [7] L. Pan, G. Zhu, Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications, InTech, 2016. doi:10.5772/60469.
- [8] P.D. Battle, J.R. Frost, S.-H. Kim, Magnetic properties of $\text{La}_{2-x}\text{CuTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_6$ and $\text{La}_{2-x}\text{ZnRu}_x\text{O}_6$, J. Mater. Chem. 5 (1995) 1003–1006. doi:10.1039/JM9950501003.
- [9] A. Midya, N. Khan, D. Bhoi, P. Mandal, 3d-4f spin interaction induced giant magnetocaloric effect in zircon-type DyCrO_4 and HoCrO_4 compounds, Appl. Phys. Lett. 103 (2013). doi:10.1063/1.4819768.
- [10] D. Errandonea, F.J. Manjón, Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals, Prog. Mater. Sci. 53 (2008) 711–773. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.02.001.
- [11] Y.W. Long, L.X. Yang, Y. Yu, F.Y. Li, R.C. Yu, C.Q. Jin, Synthesis, structure, magnetism and specific heat of YCrO_4 and its zircon-to-scheelite phase, Phys. Rev. B. 75 (2007) 104402. doi:10.1103/PhysRevB.75.104402.
- [12] E. Climent Pascual, J.M. Gallardo Amores, R. S??ez Puche, M. Castro, N. Taira, J.

- Romero De Paz, L.C. Chapon, Zircon to scheelite phase transition induced by pressure and magnetism in TbCrO₄, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.81.174419.
- [13] R.S. Puche, J.M. Gallardo, J.R. De Paz, N. Taira, E. Climent-Pascual, Structural phase transitions Zircon To Scheelite Type induced by pressure in the RCrO₄ oxides (R=rare earths), *J. Argentine Chem. Soc.* 97 (2009) 90–101.
- [14] A.P. Guimarães, *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*, Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [15] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed., IEEE Press, 2009.
- [16] K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials.*, Kluwer Academic, 2004.
- [17] S. Blundell, *Magnetism in Condensaeer Matter*, Oxoford University Press, 2001.
- [18] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [19] V.E. Dmitrienko, E.N. Ovchinnikova, S.P. Collins, G. Nisbet, G. Beutier, Y.O. Kvashnin, V. V. Mazurenko, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, Measuring the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in a weak ferromagnet, *Nat. Phys.* 10 (2014) 202–206. doi:10.1038/nphys2859.
- [20] B.. CULLITY, *Elements of X ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub.Company, London, 1967.
- [21] L. V. Azároff, *Elements of X-ray crystallography*, McGraw-Hill Companies, 1968.
- [22] H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER, *X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1954.
- [23] V.K. Pecharsky, *Fundamentals of power diffraction and structural characterization of materials*, Editora Springer, 2005.
- [24] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [25] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford, 1996.
- [26] R.. YOUNG, B.. WILES, Profile Shape Functions in Rietveld Refinements, *J.Appl.Cryst.* 15 (1982) 430–438.
- [27] D.C. Koningsberger, R. Prins, *X-ray Absorption: Principles, Applications,*

- Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Wiley, New York, 1988.
- [28] C.S. Schnorr, M.C. Ridgway, Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy, in: 2015: pp. 1–26. doi:10.1007/978-3-662-44362-0_1.
- [29] J.E. PENNER-HAHN, X-ray Absorption Spectroscopy, The University of Michigan, MI, USA, n.d.
- [30] G. Bunker, Introduction to XAFS, Cambridge University Press, 2010.
- [31] J.J. Rehr, R.C. Albers, Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure, *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 621–654. doi:10.1103/RevModPhys.72.621.
- [32] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology, *Mater. Res. Innov.* 4 (2000) 3–26. doi:10.1007/s100190000062.
- [33] V.M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Clarendon Press, 1958.
- [34] A. V. Mahajan, D.C. Johnston, D.R. Torgeson, F. Borsa, Magnetic properties of LaVO, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 10966–10972. doi:10.1103/PhysRevB.46.10966.
- [35] E. De Biasi, C.A. Ramos, R.D. Zysler, H. Romero, Large surface magnetic contribution in amorphous ferromagnetic nanoparticles, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 144416. doi:10.1103/PhysRevB.65.144416.
- [36] J.B. Goodenough, *Landolt-Bornstein-Band 4: Magnetische And Andere Eigenschaften Von Oxide Und Verwandten Verbindungen*, Springer, 1970.
- [37] A. McDannald, M. Jain, Magnetocaloric properties of rare-earth substituted DyCrO₃, *J. Appl. Phys.* 118 (2015). doi:10.1063/1.4927440.
- [38] A. McDannald, L. Kuna, M. Jain, Magnetic and magnetocaloric properties of bulk dysprosium chromite, *J. Appl. Phys.* 114 (2013). doi:10.1063/1.4821016.
- [39] A. Indra, K. Dey, A. Midya, P. Mandal, O. Gutowski, U. Rütt, S. Majumdar, S. Giri, Magnetoelectric coupling and exchange bias effects in multiferroic NdCrO₃, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 166005. doi:10.1088/0953-8984/28/16/166005.
- [40] S. Lei, L. Liu, C. Wang, C. Wang, D. Guo, S. Zeng, B. Cheng, Y. Xiao, L. Zhou, General synthesis of rare-earth orthochromites with quasi-hollow nanostructures and their magnetic properties, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 11982. doi:10.1039/c3ta12281f.
- [41] C.R. Serrao, A.K. Kundu, S.B. Krupanidhi, U. V. Waghmare, C.N.R. Rao, Biferroic YCrO₃, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 72 (2005) 2–5. doi:10.1103/PhysRevB.72.220101.

- [42] S. Wang, K. Huang, C. Hou, L. Yuan, X. Wu, D. Lu, Low temperature hydrothermal synthesis, structure and magnetic properties of RECrO_3 (RE = La, Pr, Nd, Sm), *Dalt. Trans.* 44 (2015) 17201–17208. doi:10.1039/C5DT02342D.
- [43] S. Geller, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 243–248. doi:10.1107/S0365110X57000778.
- [44] P. Gupta, R. Bhargava, R. Das, P. Poddar, Static and dynamic magnetic properties and effect of surface chemistry on the morphology and crystallinity of DyCrO_3 nanoplatelets, *RSC Adv.* 3 (2013) 26427. doi:10.1039/c3ra43088j.
- [45] B. Tiwari, M.K. Surendra, M.S.R. Rao, HoCrO_3 and YCrO_3 : a comparative study, *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013) 216004. doi:10.1088/0953-8984/25/21/216004.
- [46] N. Shamir, H. Shaked, S. Shtrikman, *Phys. Rev. B:Condens. Matter Mater. Phys.*, 1981, 24, 6642–6651, *Phys. Rev. BCondens. Matter Mater. Phys.* 24 (1981) 6642–6651.
- [47] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R. V. Pisarev, T. Rasing, Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet TmFeO_3 , *Nature.* 429 (2004) 850–853. doi:10.1038/nature02659.
- [48] S.E. Hahn, A.A. Podlesnyak, G. Ehlers, G.E. Granroth, R.S. Fishman, A.I. Kolesnikov, E. Pomjakushina, K. Conder, Inelastic neutron scattering studies of YFeO_3 , *Phys. Rev. B.* 89 (2014) 014420. doi:10.1103/PhysRevB.89.014420.
- [49] M. Shang, C. Zhang, T. Zhang, L. Yuan, L. Ge, H. Yuan, S. Feng, The multiferroic perovskite YFeO_3 , *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 062903. doi:10.1063/1.4791697.
- [50] I. Dzyaloshinsky, A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics, *J. Phys. Chem. Solids.* 4 (1958) 241–255. doi:10.1016/0022-3697(58)90076-3.
- [51] T. Moriya, Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism, *Phys. Rev.* 120 (1960) 91–98. doi:10.1103/PhysRev.120.91.
- [52] N. Sharma, B.K. Srivastava, A. Krishnamurthy, A.K. Nigam, Hysteresis in magnetization–temperature curves of the orthochromite $\text{La}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CrO}_3$, *J. Alloys Compd.* 545 (2012) 50–52. doi:10.1016/j.jallcom.2012.08.051.
- [53] L. Bing-Cheng, C. Chang-Le, X. Zhi, X. Qian, Effect of Cr substitution on the multiferroic properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ compounds, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 374 (2010) 4265–4268. doi:10.1016/j.physleta.2010.08.045.

- [54] K. Tezuka, Y. Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Shimojo, Y. Morii, Magnetic and Neutron Diffraction Study on Perovskites $\text{La}(1-x)\text{Sr}(x)\text{CrO}_3$, *J. Solid State Chem.* 410 (1998) 404–410. doi:10.1006/jssc.1998.7961.
- [55] P. Mandal, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, A. Iyo, P.M. Shirage, Y. Tanaka, C. Simon, V. Pralong, O.I. Lebedev, V. Caignaert, B. Raveau, Temperature-induced magnetization reversal in $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 100416. doi:10.1103/PhysRevB.82.100416.
- [56] W. Hu, Y. Chen, H. Yuan, G. Zhang, G. Li, G. Pang, S. Feng, Hydrothermal synthesis, characterization and composition-dependent magnetic properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ system ($0 \leq x \leq 1$), *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1582–1587. doi:10.1016/j.jssc.2010.04.041.
- [57] A. Wold, W. Croft, Preparation and properties of the systems $\text{LnFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ and $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 447–448. doi:10.1021/j150573a030.
- [58] A.M. Kadomtseva, A. S. Moskvina, I.G. Bostrem, B.M. Anklynad, N.A. Khafizova, Nature of the anomalous magnetic properties of yttrium ferrite chromites, *Sov. Phys.* (1977) 1202.
- [59] A. Dahmani, M. Taibi, M. Nogues, J. Aride, E. Loudghiri, A. Belayachi, Magnetic properties of the perovskite compounds $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1$), *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 912–917. doi:10.1016/S0254-0584(02)00188-8.
- [60] S. Kovachev, D. Kovacheva, S. Aleksovska, E. Svab, K. Krezhov, Structure and magnetic properties of multiferroic, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 11 (2009) 1549 – 1552.
- [61] L.H. Yin, W.H. Song, X.L. Jiao, W.B. Wu, L.J. Li, W. Tang, X.B. Zhu, Z.R. Yang, J.M. Dai, R.L. Zhang, Y.P. Sun, A study of the magnetic and dielectric properties of $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1074–1076. doi:10.1016/j.ssc.2010.03.009.
- [62] A. Veres, ., *Solid State Sci.* (2006) 137.
- [63] H. Shen, ., *Ceram. Int.* (2012) 1473.
- [64] P. Mandal, C.R. Serrao, E. Suard, V. Caignaert, B. Raveau, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Spin reorientation and magnetization reversal in the perovskite oxides, $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$): A neutron diffraction study, *J. Solid State Chem.* 197 (2013) 408–413. doi:10.1016/j.jssc.2012.09.005.
- [65] J.B. Goodenough, H.C. Nguyen, ., C. R., Paris, 1994.

- [66] Y. Ren, T.T.M. Palstra, D.I. Khomskii, E. Pellegrin, a a Nugroho, a a Menovsky, G. a Sawatzky, Temperature-induced magnetization reversal in a YVO₃ single crystal, *Nature*. 396 (1998) 441–444. doi:10.1038/24802.
- [67] K. Yoshii, a. Nakamura, Reversal of Magnetization in La_{0.5}Pr_{0.5}CrO₃, *J. Solid State Chem*. 155 (2000) 447–450. doi:10.1006/jssc.2000.8943.
- [68] S.M. Yusuf, A. Kumar, J. V. Yakhmi, Temperature- and magnetic-field-controlled magnetic pole reversal in a molecular magnetic compound, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 182506. doi:10.1063/1.3259652.
- [69] .W. Gorter, J.A. Schulkes, ., *Phys. Rev.* 90 (1953) 487–488.
- [70] R. Pauthenet, ., *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 253–255.
- [71] N. Menyuk, K. Dwight, D.G. Wickham, ., *Phys. Rev. Lett.* 4 (1960) 119–120.
- [72] S.I. Ohkoshi, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, ., *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 11642–11652.
- [73] H. Adachi, H. Ino, A ferromagnet having no net magnetic moment, *Nature*. 401 (1999) 148–150. doi:10.1038/43634.
- [74] K. Yoshii, A. Nakamura, Y. Ishii, Y. Morii, Magnetic Properties of La_{1-x}Pr_xCrO₃, *J. Solid State Chem*. 162 (2001) 84–89. doi:10.1006/jssc.2001.9351.
- [75] V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, R. Szymczak, H. Szymczak, Negative magnetization in La_{0.75}Nd_{0.25}CrO₃ perovskite, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5662–5665. doi:10.1007/s10853-008-2799-3.
- [76] H.C. Nguyen, J.B. Goodenough, Magnetic studies of some orthovanadates, *Phys. Rev. B.* 52 (1995) 324–334. doi:10.1103/PhysRevB.52.324.
- [77] A.K. Azad, A. Mellergard, S.-G. Eriksson, S.A. Ivanov, S.M. Yunus, F. Lindberg, G. Svensson, R. Mathieu, Structural and magnetic properties of LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ studied by neutron diffraction, electron diffraction and magnetometry, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1633–1644. doi:DOI: 10.1016/j.materresbull.2005.07.007.
- [78] A.A. Belik, A.M. Abakumov, A.A. Tsirlin, J. Hadermann, J. Kim, G. Van Tendeloo, E. Takayama-Muromachi, Structure and Magnetic Properties of BiFe_{0.75}Mn_{0.25}O₃ Perovskite Prepared at Ambient and High Pressure, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4505–4514. doi:10.1021/cm201774y.
- [79] J. Mao, Y. Sui, X. Zhang, X. Wang, Y. Su, Z. Liu, Y. Wang, R. Zhu, Y. Wang, W. Liu, X. Liu, Tunable exchange bias effects in perovskite, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1982–1985. doi:10.1016/j.ssc.2011.09.008.

- [80] N. Dasari, P. Mandal, A. Sundaresan, N.S. Vidhyadhiraja, Weak ferromagnetism and magnetization reversal in $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, *EPL (Europhysics Lett.* 99 (2012) 17008. doi:10.1209/0295-5075/99/17008.
- [81] M.K. Sharma, K. Singh, K. Mukherjee, Exchange bias in a mixed metal oxide based magnetocaloric compound, *J. Magn. Magn. Mater.* 3 (2016) 0–20. doi:10.1016/j.jmmm.2016.04.047.
- [82] F.A. Fabian, P.P. Pedra, K.O. Moura, J.G.S. Duque, C.T. Meneses, Reversal magnetization dependence with the Cr and Fe oxidation states in $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites, *J. Magn. Magn. Mater.* 408 (2016) 94–98. doi:10.1016/j.jmmm.2016.02.029.
- [83] H. Schwarz, Die Phosphate, Arsenate und Vanadate der Seltenen Erden, *Zeitschrift Fr Anorg. Und Allg. Chemie.* 323 (1963) 44–56. doi:10.1002/zaac.19633230106.
- [84] G. Buisson, F. Tchéou, F. Sayeta, K. Scheunemann, Crystallographic and magnetic properties of TbCrO_4 at low temperature (X-ray and neutron experiments), *Solid State Commun.* 18 (1976) 871–875.
- [85] E. Jiménez, J. Isasi, R. Sáez-Puche, Structural and magnetic characterization of zircon-type PrCrO_4 oxide, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 115–118. doi:10.1016/S0925-8388(01)00978-1.
- [86] K. Tezuka, Magnetic and Crystallographic Properties of LnCrO_4 ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Sm , and Dy), *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 362–367. doi:10.1006/jssc.2001.9241.
- [87] K. Tezuka, Y. Doi, Y. Hinatsu, Crystal structures and magnetic properties of zircon-type compounds $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1189–1193. doi:10.1039/b108483f.
- [88] E. Jiménez-Melero, P.C.M. Gubbens, M.P. Steenvoorden, S. Sakarya, a Goosens, P.D. De Réotier, a Yaouanc, J. Rodríguez-Carvajal, B. Beuneu, J. Isasi, R. Sáez-Puche, U. Zimmerman, J.L. Martínez, A combined study of the magnetic properties of GdCrO_4 , *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 7893–7904. doi:10.1088/0953-8984/18/34/004.
- [89] R. Sáez-Puche, E. Jiménez, J. Isasi, M.. Fernández-Díaz, J.. García-Muñoz, Structural and magnetic characterization of RCrO_4 oxides ($\text{R}=\text{Nd}$, Er and Tm), *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 161–169. doi:10.1016/S0022-4596(02)00203-7.
- [90] E. Jimenez, J. Isasi, *Journal of Alloys and Compounds* 312 (2000) 53–59, *J. Alloys Compd.* 312 (2000) 53–59.

- [91] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, Preparation of high surface area $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation, *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 213–221. doi:10.1016/S1385-8947(02)00013-X.
- [92] P. COURTY, C. MARCILLY, A scientific approach to the preparation of bulk mixed oxide catalysts. Em “Preparation of Catalysts III, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1983.
- [93] C.T. Meneses, J.G.S. Duque, L.G. Vivas, M. Knobel, Synthesis and characterization of TM-doped CuO (TM=Fe, Ni), *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 4830–4832. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.025.
- [94] L. Bleicher, J.M. Sasaki, C.O. Paiva Santos, Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 1189–1189. doi:10.1107/S0021889800005410.
- [95] F.J. HOLLER, D.A. SKOOG, S.R. CROUCH, *Princípios de Análise Instrumental*, 6rd. ed., Porto Alegre: bookman, Porto Alegre, 2009.
- [96] M.I. GIOLITO, *Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*, GIZ Editorial, Araraquara, 2004.
- [97] D. Boulay, E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N. Ishizawa, ., *Acta Crystallogr.* 51 (1995) 921.
- [98] M.J. Newville, *Fundamentals of X-ray Absorption Fine Structure*, 2001.
- [99] S. Bellú, L. Sala, J. González, S. García, M. Frascaroli, P. Blanes, Thermodynamic and Dynamic of Chromium Biosorption by Pectic and Lignocellulocic Biowastes, *J. Water Resour. Prot.* 02 (2010) 888–897. doi:10.4236/jwarp.2010.210106.
- [100] A. Hagen, L. Mikkelsen, Xanes study of the oxidation state and coordination environment of manganese, chromium and cobalt in spinel type materials, *Proc. 26th Risø Int. Symp. Mater. Sci. State Electrochem.* (2005).
- [101] C.R. Serrao, A.K. Kundu, S.B. Krupanidhi, U. V. Waghmare, C.N.R. Rao, Biferroic YCrO_3 , *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 2–5. doi:10.1103/PhysRevB.72.220101.
- [102] D.M. Gil, M.C. Navarro, M.C. Lagarrigue, J. Guimpel, R.E. Carbonio, M.I. Gómez, Synthesis and structural characterization of perovskite YFeO_3 by thermal decomposition of a cyano complex precursor, $\text{Y}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 103 (2011) 889–896. doi:10.1007/s10973-010-1176-z.
- [103] A.M. Kadomtseva, A.P. Agafonov, I.A. Zorin, A.S. Moskvina, T.L. Ovchinnikova, V. a Timofeeva, Features of f-d exchange in weak ferrimagnets, *Physics (College.*

- Park. Md). (1983) 833–837.
- [104] Y. Doi, Y. Hinatsu, Crystal structures and magnetic properties of ordered perovskites $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ (Ln=Eu-Lu), *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 4813–4820.
- [105] A. Durán, A.M. Arévalo-López, E. Castillo-Martínez, M. García-Guaderrama, E. Moran, M.P. Cruz, F. Fernández, M.A. Alario-Franco, Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic YCrO_3 prepared by combustion synthesis, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1863–1871. doi:10.1016/j.jssc.2010.06.001.
- [106] K. Momma, F. Izumi, VESTA - Visualization for Eletronic and Structural Analysis, (2015).
- [107] CurveSnap V1.1, (2005).
- [108] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2 Edition, Wiley-Interscience, n.d.
- [109] A. Duran, A.M. Arvalo-Lpez, E. Castillo-Martnez, M. Garca-Guaderrama, E. Moran, M.P. Cruz, F. Fernndez, M.A. Alario-Franco, Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic YCrO_3 prepared by combustion synthesis, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1863–1871. doi:10.1016/j.jssc.2010.06.001.
- [110] A. Torkler, H. Niemann, W. Gunsser, Gd/Cr-Perovskite: A study of the sintering process, *Solid State Ionics.* 278-281 (1989) 32–33.
- [111] Y. Long, Q. Liu, Y. Lv, R. Yu, C. Jin, Various 3d-4f spin interactions and field-induced metamagnetism in the Cr^{5+} system DyCrO_4 , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 4–9. doi:10.1103/PhysRevB.83.024416.
- [112] M. Steiner, H. Dachs, the determination of the magnetic structure of DyCrO_4 by neutron diffraction, *Solid State Commun.* 29 (1979) 231–234.
- [113] A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin, A.A. Mukhin, I.A. Zorin, I.B. Krynetski, Magnetic properties of DyCrO_3 , 101 *Sov. Phys. JETP.* 65 (1987).
- [114] K. Yoshii, Magnetic Properties of Perovskite GdCrO_3 , *J. Solid State Chem.* 159 (2001) 204–208. doi:10.1006/jssc.2000.9152.
- [115] A. Jaiswal, R. Das, K. Vivekanand, T. Maity, P.M. Abraham, S. Adyanthaya, P. Poddar, Magnetic and dielectric properties and Raman spectroscopy of GdCrO_3 nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 013912. doi:10.1063/1.3275926.
- [116] E. Jiménez, J. Isasi, R. Sáez-Puche, Field-Induced Magnetic Properties in RCrO_4 Oxides (R=Pr, Gd, Tb, Tm, and Yb), *J. Solid State Chem.* 164 (2002) 313–319.

- doi:10.1006/jssc.2001.9476.
- [117] J. Isasi, M.T. Fernandez, E. Jimenez, Magnetic behavior of ErCrO_4 oxide, 344 (2002) 369–374.
- [118] A. McDannald, L. Kuna, M. Jain, Magnetic and magnetocaloric properties of bulk dysprosium chromite, J. Appl. Phys. 114 (2013) 2013–2014. doi:10.1063/1.4821016.
- [119] J.N. Nogues, J. Sort, V. Langlais, V. Skumeyev, ., Phys. Rep. 65 (2005) 422.
- [120] A. Mougin, S. Mangin, J.F. Bobo, A. Loidl, ., Eur. Phys. J. B. 45 (2005) 155–156.